Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND, 4. HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 21. APRIL 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München, 27 Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 161 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Petzold, W., und A. Petzold, Notizen zur Cerimetrie. IV. Über die Ursachen der Störung bei der cerimetrischen, durch Ferroin indizierten Eisentitration in Gegenwart von Flußsäure. Mit 4 Textabbildungen 241

Procházková, V., und V. Jára, Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in Wolframsäure. Mit 4 Textabbildungen 251

Majumdar, A. K., and B. R. Singh, Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part XI. Gravimetric and Volumetric Determination of Cadmium. With 1 Figure in the text 257

Majumdar, A. K., and B. R. Singh, Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part XII. Estimation of Arsenic, Antimony and Tin 261

Khalifa, H., R. Patzak und G. Doppler, Potentiometrische Titration von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) im p_H-Bereich von 8—12. Mit 5 Textabbildungen . . 264

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus den Laboratorien der E. Merck AG, Darmstadt, und dem
Institut für Silicathüttenkunde der Bergakademie Freiberg (Sachsen)

Notizen zur Cerimetrie. IV*

Über die Ursachen der Störung bei der cerimetrischen, durch Ferroin indizierten Eisentitration in Gegenwart von Flußsäure

Von
WALTER PETZOLD und ARMIN PETZOLD

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

Vor einiger Zeit haben I. LANGE u. A. PETZOLD[11] über cerimetrische Titrationen in Gegenwart von Fluorid berichtet. Bei der Anwendung von Ferroin als Indicator wurden Störungen, wie zu hoher Verbrauch an Maßlösung, unscharfer Indicatorumschlag und Bildung eines milchigweißen Niederschlags, beobachtet, welche die Autoren zu dem Schluß führten, daß Cer(IV)-ionen durch Fluorionen gebunden und so vorerst dem Redoxprozeß entzogen würden. Die Störungen ließen sich durch Zufügen von Borsäure beheben.

Borsäure ist ein bekanntes Mittel, um Störungen durch Flußsäure bei oxydimetrischen Bestimmungen zu beseitigen. Es wird z. B. von B. A. SOULE[16] bei der potentiometrischen Bestimmung des Fe^{II}-Gehaltes von Magnetit in flußsäurehaltigen Aufschlußlösungen mit Cer(IV)-lösung, von B. A. SHIPPY[13] bei der permanganatometrischen Simultanbestimmung von Ti^{III} und Fe^{II} in Titanerz nach Aufschluß mit Kaliumhydrogensulfat und Natriumfluorid unter Verwendung der Indicatoren Methylenblau und Ferroin, von O. L. BARNEBEY[1] bei der Fe^{II}-Titration mit Permanganat in Gegenwart von Fluorid verwendet.

Den Ursachen der Störungen durch Fluorid bei der cerimetrischen Eisen(II)-titration mit Ferroin als Indicator wurde in der II. Mitteilung[11] nicht weiter nachgegangen. Sie sollen hier besprochen werden.

Werden mäßig schwefelsaure, Cer(IV)-sulfat enthaltende Lösungen vorsichtig mit Flußsäure versetzt, so verblaßt die Gelbfärbung bereits bei der Zugabe eines Tropfens, und bei einigen weiteren Tropfen verschwindet sie völlig. Noch mehr Flußsäure verursacht die Bildung einer milchigweißen Trübung. In stark schwefelsauren Lösungen ist zur vollständigen Entfärbung und zur Bildung eines Niederschlages mehr Flußsäure erforderlich als in schwächer schwefelsauren Lösungen.

* III. Mitteilung: diese Z. **150**, 111 (1956).

Werden mäßig schwefelsaure, Cer(III)-sulfat enthaltende Lösungen mit Flußsäure versetzt, so scheidet sich ebenfalls eine weiße Trübung aus. Sie ist in Schwefelsäure anscheinend etwas schwerer löslich als die, welche mit Cer(IV)-sulfatlösung erhalten wird.

Ausscheidungen von Fluorverbindungen des 4wertigen und auch des 3wertigen Cers können mit sehr viel Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht werden. Beim 4wertigen Cer erscheint dann von neuem die charakteristische Gelbfärbung der Lösung und zwar bei mäßiger Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration (und unvollständiger Wiederauflösung des Niederschlags) schwach und nach Zufügen von sehr viel Schwefelsäure, so daß sich der Niederschlag vollständig wieder auflöst, nahezu ebenso intensiv wie vor der Flußsäurezugabe.

Das Verblassen und Verschwinden der Gelbfärbung von Cer(IV)-salzlösungen beim Versetzen mit Flußsäure hat nichts mit einer Reduktion des 4wertigen Cers zu tun. Es hängt vielmehr mit der Bildung von Cer(IV)-fluoridkomplexen zusammen, die beständiger, d. h. sekundär weniger dissoziiert[5] sind, als beispielsweise die Cer(IV)-sulfatkomplexe, welche in schwefelsauren Lösungen von Cer(IV)-sulfat existieren. Offenbar stellen sich in schwefelsauren Cer(IV)-sulfatlösungen mit der Flußsäure Gleichgewichte ein, die etwa folgendem Schema entsprechen mögen:

$$[Ce(SO_4)_{2+x}]^{2x-} + (2 + x)\, H_2F_2 \rightleftharpoons [CeF_{4+2x}]^{2x-} + (2 + x)H_2SO_4.$$

Als Folge solcher oder ähnlicher, durch Zugabe von Flußsäure hervorgerufener Reaktionen innerhalb der Lösung ist eine Potentialänderung des Cer(IV)/Cer(III)-Systems zu erwarten und zwar eine Senkung des Formalpotentials, das in 1 n schwefelsaurer Lösung bei 1,44 Volt liegt. Diese Vermutung wird durch einige orientierende Messungen bestätigt, deren Ergebnisse in Abb. 1 zusammengefaßt sind. Der Umfang der Potentialänderung hängt von der Schwefelsäurekonzentration der Lösung ab. Während der Potentialabfall in 1 m und 2 m schwefelsaurer Lösung etwa gleichstark ist, nimmt er nach höheren Schwefelsäurekonzentrationen hin erheblich ab. In 8 m schwefelsaurer Lösung verschwindet auch die Gelbfärbung nicht mehr vollständig.

Ebenso wie die Komplexbildung muß das Ausfallen schwerlöslicher Fluorverbindungen des 4wertigen Cers zu einer Herabsetzung des Formalpotentials des Cer(IV)/Cer(III)-Systems führen. Wenn aber schwerlösliche Verbindungen des 3wertigen Cers zur Ausscheidung kommen, so ist die entgegengesetzte Wirkung zu erwarten. Sie wurde bei jedem der Versuche zu Abb. 1 beobachtet. Sowie eine Trübung sich zu bilden begann, fing das Potential an zu steigen, bis ein konstanter Wert erreicht war, der sich auch bei weiterer Zugabe von Flußsäure nicht merklich änderte (siehe Abb. 1). Die Abhängigkeit des Potentialabfalls

von der Flußsäurezugabe erwies sich bei gleichbleibender Schwefelsäurekonzentration als annähernd reproduzierbar*, nicht dagegen das Auftreten der Trübung (Abb. 2). Für dieses mögen Übersättigungserscheinungen und Keimbildung eine wesentliche Rolle spielen; es ist daher keine Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Ob auch eine Bildung von Fluorkomplexen des 3wertigen Cers stattfindet, die, soweit es die Verschiebungen des Potentials betrifft, derjenigen des 4wertigen Cers entgegenwirken

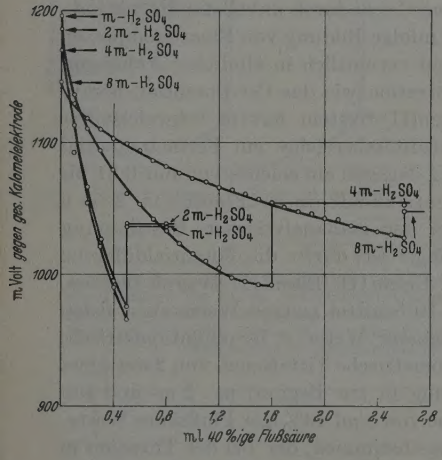

Abb. 1

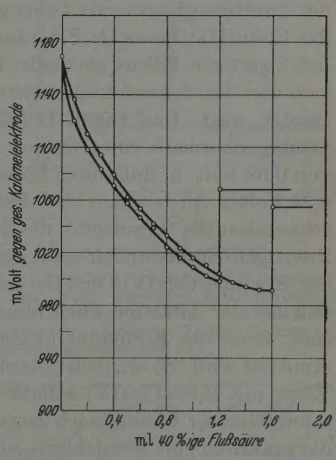

Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Formalpotentiale des Cer(IV)/Cer(III)-Systems in m-, 2 m-, 4 m- und 8 m schwefelsaurer Lösung von der Flußsäurekonzentration. Je 10,0 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung + 5,0 ml 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung + Schwefelsäure, auf 100 ml mit Wasser verdünnt und mit Flußsäure versetzt

Abb. 2. Reproduzierbarkeit des Potentialabfalls 4 m schwefelsaurer Cer(IV)/Cer(III)-sulfatlösung durch Flußsäure; Lösungen gleicher Art wie für Abb. 1

müßte, läßt sich nicht erkennen. Aus der Änderung des Potentials geht aber hervor, daß derartige Komplexe, sofern sie existieren, schwächer sein müssen, als die des 4wertigen Cers.

Vorgänge der beschriebenen Art sind, wenn von dem im vorliegenden Fall besonderen Verhalten — dem Ausfallen schwerlöslicher Fluorverbindungen des 3wertigen Cers — abgesehen wird, bekannt. So sinkt beispielsweise das Potential perchlorsaurer Cer(IV)-perchloratlösungen, wenn etwas Schwefelsäure zugefügt wird, und es steigt — zwar nicht auf den ursprünglichen Wert, aber doch erheblich — wieder an, wenn diese

* Sorgfältige Messungen wurden nicht gemacht, da es sich lediglich um orientierende Versuche handelte.

Lösungen darauf mit größeren Mengen Perchlorsäure versetzt werden[14]. Ebenso sinkt das Formalpotential des Eisen(III)/Eisen(II)-Systems, wenn schwach schwefelsaure Lösungen der Sulfate mit Orthophosphorsäure versetzt werden, und beim Zufügen größerer Mengen Schwefelsäure steigt es wieder an[2].

Obgleich das Cer(IV)/Cer(III)-Potential in fluoridhaltigen Lösungen je nach der Schwefelsäurekonzentration merklich bis stark herabgesetzt ist, kann nicht ohne weiteres angenommen werden, daß die Oxydation des 2wertigen Eisens mit 4wertigem Cer dadurch unvollständig wird, da das Eisen(III)/Eisen(II)-Potential infolge Bildung von Fluorokomplexen des 3wertigen Eisens ebenfalls, und vermutlich in ähnlicher Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration wie das Cer-Potential, herabgesetzt wird. Das Eisen(III)/Eisen(II)-System hat in schwefelsaurer Lösung innerhalb eines weiten Aciditätsbereiches ein Formalpotential von 0,68 Volt, in flußsaurer Lösung dagegen ein solches von nur 0,31 bis 0,34 Volt[2]. Auch wenn der Potentialabfall durch Fluorid in 2—3 n schwefelsauren Lösungen, die bei der maßanalytischen Bestimmung 2wertigen Eisens üblich sind, geringer ist, dürfte die Potentialdifferenz der Systeme Cer(IV)/Cer(III) und Eisen(III)/Eisen(II) so groß bleiben, daß bei der Titration auch ohne Hilfsmittel genaue Werte zu erzielen sind, wenn der Endpunkt in geeigneter Weise, z. B. potentiometrisch, ermittelt wird. So ergeben potentiometrische Titrationen von 2wertigem Eisen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in (zu Beginn) m-, 2 m- und 4 m schwefelsaurer Lösung nach Zugabe von 5 ml 40%iger Flußsäure Werte, die praktisch mit demjenigen übereinstimmen, der bei der Titration in fluoridfreier Lösung mit derselben Cer(IV)-sulfatlösung unter Anwendung von Ferroin als Indicator erhalten worden ist (Abb. 3). In (zu Beginn) 8 m schwefelsaurer Lösung war der Verbrauch völlig reproduzierbar (Abb. 4) etwa 1% niedriger. Die Ursache für die Minderwerte ist unbekannt. Auf die erhöhte Luftempfindlichkeit des 2wertigen Eisens in Gegenwart von Fluorid kann die Abweichung nicht zurückgeführt werden, da diese eher in schwächer schwefelsauren Lösungen zu erwarten ist. Das Ausfallen von Cer(III)-fluorid stört die Titration nicht. Die Potentiale stellen sich vor und bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen auch nach dem Äquivalenzpunkt verhältnismäßig rasch, im Äquivalenzpunktsbereich dagegen ziemlich langsam ein. Sowohl in schwächer als auch in stark schwefelsauren Lösungen kann sogleich nach dem Potentialsprung ein kleiner Knick in der Potentialkurve auftreten, dessen Ursache nicht bekannt ist (Abb. 4).

Erscheinungen, die den hier behandelten vergleichbar sind, treten auch auf, wenn 3wertiges Cer nach R. Lang[7] unter Anwendung der induzierten Oxydation durch Chromsäure und arsenige Säure in 4wertiges Cer übergeführt wird. Die induzierte Oxydation wird in Gegenwart von

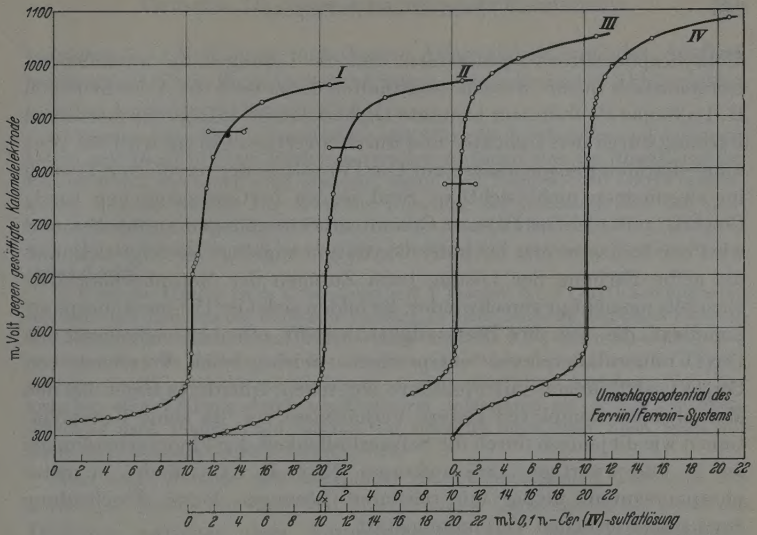

Abb. 3. Potentiometrische Titration 2wertigen Eisens mit 0,1 n Cer (IV)-sulfatlösung in Gegenwart von Flußsäure. Je 10,0 ml ~ 0,1 n $FeSO_4$-Lösung, 5 ml 40%ige Flußsäure, Titrationsvolumen 100 ml. Schwefelsäurekonzentration zu Beginn: *I* molar; *II* 2 molar; *III* 4 molar; *IV* 8 molar. Der Verbrauch der $FeSO_4$-Lösung an 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in fluoridfreier Lösung (Ferroin als Indicator) ist für jede Titration auf der Abszisse eingetragen (×)

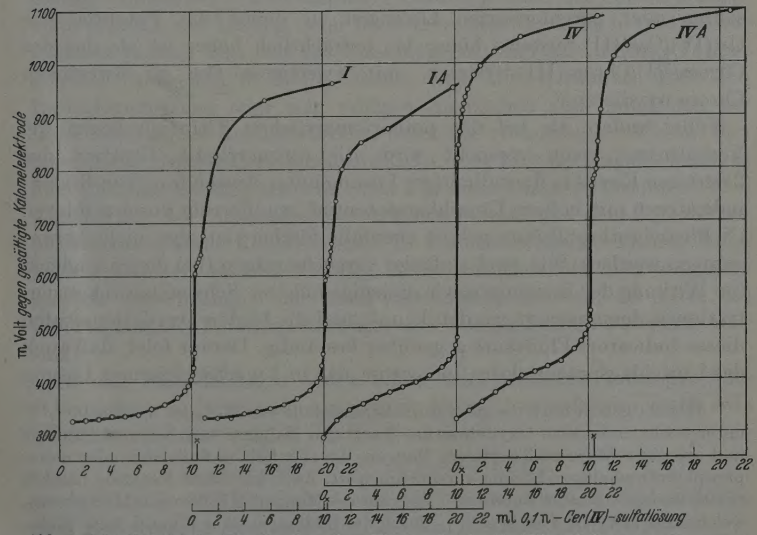

Abb. 4. Potentiometrische Titration 2wertigen Eisens mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in Gegenwart von Flußsäure. Ansätze wie für Abb. 3. *I* und *IA*: m schwefelsaure Lösung. *IV* und *IVA* 8 m schwefelsaure Lösung. (×) Verbrauch in fluoridfreier Lösung (Ferroin als Indicator)

Metaphosphorsäure vorgenommen, und die Lösungen die anschließend ferrometrisch titriert werden — enthalten dabei nach der Vorschrift von R. Lang das als Indicator benutzte Diphenylamin. Infolge der intensiven Färbung durch den Indicator und durch 3wertiges Chrom wird die Wirkung der Metaphosphorsäure auf Cer(IV)-salz in der oxydierten Lösung im allgemeinen nicht sichtbar. Sind jedoch in Gemischen von wenig Cer(III)- mit viel Cer(IV)-salz Gesamtcerbestimmungen zu machen und wird der Indicator erst nach der Oxydation zugefügt, so zeigt sich, daß die gelbe Färbung der Lösung beim Zufügen der Metaphosphorsäure ebenfalls momentan verschwindet. Es bilden sich Cer(IV)-metaphosphatkomplexe, die, was ihre Beständigkeit betrifft, offenbar weitgehend den Cer(IV)-fluoridkomplexen entsprechen, welche beim Versetzen von Cer(IV)-salzlösungen mit Flußsäure entstehen. Allerdings liegen bei den Metaphosphatkomplexen klarere Verhältnisse vor, da keine Komplikationen wie diejenigen durch die Schwerlöslichkeit der Fluorverbindungen des 3- und 4wertigen Cers auftreten. Nach R. Lang findet in metaphosphorsauren, mäßig mineralsauren Lösungen keine Abscheidung einer schwerlöslichen Verbindung statt.

Die quantitative Oxydation des 3wertigen Cers durch 6wertiges Chrom wird bei dem Verfahren von R. Lang durch die von der Metaphosphorsäure hervorgerufene Herabsetzung des Cerpotentials überhaupt erst ermöglicht*.

Umgekehrt läßt sich 3wertiges Chrom in schwefelsauren, salpetersauren oder perchlorsauren Lösungen, in denen das Potential des Cer(IV)/Cer(III)-Systems höher bis beträchtlich höher ist als das des Chrom(VI)/Chrom(III)-Systems, mit 4wertigem Cer zu 6wertigem Chrom oxydieren[17].

Völlig anders als bei der potentiometrischen Titration liegen die Verhältnisse, wenn versucht wird, die cerimetrische Titration des 2wertigen Eisens in fluoridhaltiger Lösung unter Anwendung von Redoxindicatoren mit hohem Umschlagspotential, wie Ferroin durchzuführen, (N-Phenylanthranilsäure gehört ebenfalls hierher, ist aber nicht herangezogen worden). Wie zwei einfache Versuche zeigen (bei denen zugleich die Wirkung der Borsäure sowie diejenige höherer Schwefelsäurekonzentrationen demonstriert werden kann), sind die beiden Oxydationsstufen dieses Indicators Flußsäure gegenüber beständig. Daraus folgt, daß auch das Umschlagspotential des Indicators, das in 1 n schwefelsaurer Lösung

* Hierher gehört auch die ganz ähnliche, ebenfalls von R. Lang u. Mitarb.[6,8,9,10] untersuchte, induzierte Oxydation des 2wertigen Mangans mit Kaliumdichromat und arseniger Säure zu 3wertigem Mangan, die ebenfalls in flußsäure- oder metaphosphorsäurehaltiger Lösung vorzunehmen ist. Auch bei dieser Reaktion handelt es sich darum, ein hohes Potential — hier das des Mangan(III)/Mangan(II)-Systems, welches bei etwa 1,5 Volt liegt[12] — durch die Bildung starker Fluorid- bzw. Metaphosphatkomplexe (des 3wertigen Mangans) so weit herabzusetzen, daß die Oxydation durch 6wertiges Chrom ermöglicht wird.

bei etwa 1,14 Volt liegt und dessen Abhängigkeit von der Acidität bekannt ist[3,4,15], in fluoridhaltiger Lösung nicht oder nur in Abhängigkeit von der Acidität verschoben wird.

a) Werden 100 ml 1 m Schwefelsäure, die 2 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung enthalten, mit 10 ml 40%iger Flußsäure versetzt, so ändert sich die Rotfärbung der Lösung nicht. Sie bleibt auch bestehen, wenn 1—2 Tropfen 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung zugefügt werden. Der erwartete Umschlag des Indicators nach der blaßblauen Färbung der oxydierten Form tritt aber innerhalb kurzer Zeit ein, wenn die Lösung bald darauf (sie muß klar bleiben) mit 50 ml kalt gesättigter Borsäurelösung versetzt wird.

b) Wird die Lösung nach a) zunächst mit 1 Tropfen 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung oxydiert und dann mit der Flußsäure versetzt, so bleibt auch die blaßblaue Färbung des Ferriins unverändert. Auf Zugabe eines Tropfens 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung erscheint die rote Färbung des Ferroins in voller Stärker wieder und bei Zugabe weiterer Cer(IV)-sulfatlösung bleibt sie — wie unter a) — bestehen. Wenn inzwischen eine Trübung durch ein Cerfluorid aufgetreten ist, erfolgt der Farbumschlag nach Blaßblau auf Zugabe von Borsäure nicht, wohl aber, wenn mit 30 ml Schwefelsäure (D 1,84) versetzt wird.

Nun zeigt Ferroin den Endpunkt der cerimetrischen Titration des 2wertigen Eisens nur dann mit hinreichender Genauigkeit an, wenn die Differenz zwischen dem Formalpotential des Eisen(III)/Eisen(II)-Systems und dem Umschlagspotential des Indicatorsystems, sowie zwischen diesem und dem Formalpotential des Cer(IV)/Cer(III)-Systems wenigstens 0,18 Volt beträgt. Da das Formalpotential aber, wie oben gezeigt worden ist, in fluoridhaltiger Lösung je nach der Schwefelsäurekonzentration der Lösung tiefer bis beträchtlich tiefer als in rein schwefelsaurer Lösung liegt und das Umschlagspotential des Indicators offensichtlich unbeeinflußt bleibt, lassen sich Unsicherheiten über den Indicatorumschlag oder sein völliges Ausbleiben zum mindesten für einen bestimmten Aciditätsbereich unschwer voraussagen. Wie aus den potentiometrischen Titrationen (Abb. 3 u. 4, S. 245) hervorgeht, findet in fluoridhaltiger Lösung erst von etwa 4 m schwefelsaurer Lösung ab eine Annäherung des Umschlagspotentials von Ferroin und dem Äquivalenzpunktspotential der Reaktion statt. In 8 m schwefelsaurer Lösung fallen beide zusammen. Es addieren sich hierbei im Endeffekt zwei entgegengesetzte Auswirkungen der Aciditätserhöhung insofern, als dabei das Cer(IV)/Cer(III)-Potential ansteigt, das Ferriin/Ferroin-Potential aber sinkt.

In den fluoridhaltigen, etwa 0,5 m schwefelsauren Lösungen, die I. Lange u. A. Petzold[11] angewandt haben, verläuft also nicht, wie zunächst vermutet worden ist, die Reaktion

$$Fe^{II} + Ce^{IV} \rightleftharpoons Fe^{III} + Ce^{III}$$

unvollständig, weil ein Teil der Cer(IV)-ionen durch Komplexbildung dem Redoxprozeß entzogen wird, sondern die Indicatorreaktion

$$\text{Ferroin} + Ce^{IV} \rightleftharpoons \text{Ferriin} + Ce^{III}$$

ist unvollständig, weil das Formalpotential des Cer(IV)/Cer(III)-Systems in bezug auf das Umschlagspotential des Indicatorsystems zu tief liegt oder, anders ausgedrückt, weil durch Zufügen von Flußsäure das in fluoridfreier Lösung praktisch vollständig auf der rechten Seite liegende Gleichgewicht stark nach links verschoben ist.

Tabelle 1. *Titration von je 20,0 ml $FeSO_4$-Lösung [Verbrauch in fluoridfreier Lösung: 20,75 und 20,78 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung] in Gegenwart von je 5 ml 40%iger Flußsäure mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung unter Anwendung von 1 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung als Indicator*

Schwefelsäure (D 1,84) ml	Zusätze	Wasser ml	Molarität der Schwefelsäure am Ende der Titration	Verbrauch an 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung ml	Bemerkungen
20	—	55	3,5	21	Umschlag unscharf
40	—	55	6	20,6	Umschlag scharf, langsam
40	—	35	7	20,5	Umschlag scharf, sofort
55	—	20	8,5	20,15	Umschlag scharf, sofort
10	2 g Borsäure	65	1,6	20,75	Umschlag scharf, sofort
10	6 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$	65	1,6	20,80	Umschlag scharf, sofort
20	5 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	55	3,5	21,0	Umschlag langsam, unscharf

Tabelle 2. *Mikrotitration von je 1 ml $FeSO_4$-Lösung [Verbrauch in fluoridfreier, schwefelsaurer Lösung nach Abzug der Blindwertkorrektur: 1,64 ml 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung] in Gegenwart von je 5 ml 40%iger Flußsäure mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung unter Anwendung von 1 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung als Indicator*

Schwefelsäure (D 1,84) ml	Wasser ml	Molarität der Schwefelsäure	korrigierter Verbrauch an 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung ml	Bemerkungen
20	75	~4	2,53	Umschlag sehr undeutlich und schleppend
20	75	~4	2,82	Umschlag sehr undeutlich und schleppend
35	65	~6	2,08	Umschlag unscharf, langsam
35	65	~6	2,09	Umschlag unscharf, langsam
45	55	~8	1,62	Umschlag einigermaßen scharf
45	55	~8	1,63	Umschlag einigermaßen scharf

Dieselben Betrachtungen lassen sich auch für metaphosphorsäurehaltige Lösungen anstellen, in denen, wie von R. Lang[7] bemerkt wurde, bei der ferrometrischen Titration des 4wertigen Cers — und natürlich auch bei der cerimetrischen Titration des 2wertigen Eisens — Ferroin als Indicator nicht brauchbar ist.

Die cerimetrische Titration von 2wertigem Eisen läßt sich in fluoridhaltiger Lösung mit Ferroin als Indicator durchführen, wenn, wie in Mitteilung II gezeigt wurde, das Fluorion durch Borsäure gebunden wird. Durch Zufügen von Zirkoniumoxychlorid wird das Fluorion ebenfalls wirksam gebunden (die Lösung muß dann allerdings phosphatfrei sein); dasselbe ist von Titanschwefelsäure zu erwarten.

Es war noch nachzuprüfen, ob die cerimetrische Titration des 2wertigen Eisens mit Ferroin als Indicator sich in flußsäurehaltigen Lösungen durchführen läßt, wenn die Schwefelsäurekonzentration erhöht wird. Praktische Bedeutung kommt einer solchen Arbeitsweise nicht zu. Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 u. 2 zusammengefaßt.

In 6 m schwefelsaurer Lösung ist der Verbrauch um etwa 1% zu niedrig, und bei weiterer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration nimmt die Abweichung zu (vgl. die gleichartige Abweichung bei der potentiometrischen Titration).

Der Verbrauch an Maßflüssigkeit ist — im Gegensatz zur Makrotitration (Tab. 1) — in 4 m und 6 m schwefelsaurer Lösung zu hoch und kommt erst in 8 m schwefelsaurer Lösung an den theoretischen Wert heran.

Schließlich war daran zu denken, Diphenylamin, dessen Umschlagspotential bei 0,76 Volt (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) liegt, als Indicator zu benutzen. Beleganalysen finden sich in den Tab. 3 u. 4 (S. 250).

Diphenylamin läßt sich danach für die Bestimmung kleiner Mengen Eisen als Indicator anwenden, wenn die Schwefelsäurezugaben nicht weniger als 10 ml (D 1,84) je 100 ml Analysenflüssigkeit betragen; andernfalls werden abweichende Werte erhalten.

Makrotitrationen, bei denen reichliche Mengen von schwerlöslichem Fluorid ausgeschieden werden, lassen sich mit Diphenylamin als Indicator nicht durchführen. Es tritt zwar ein Umschlag ein, er erfolgt aber in beiden Richtungen sehr langsam, und die sonst überaus intensive Färbung durch Diphenylbenzidinviolett erscheint hier als ein nur schwaches Violett. In Gegenwart von Borsäure ist Diphenylamin für die cerimetrische Titration 2wertigen Eisens ein vollwertiger Indicator. In fluoridfreier Lösung wurden für die Titration von 20,0 ml der oben angeführten Eisen(II)-sulfatlösung mit Diphenylamin als Indicator 20,78; 20,78 und 20,75 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung verbraucht, in Gegenwart von 5 ml Flußsäure und 2 g Borsäure 20,83 ml (etwa m schwefelsaure Lösung).

Tabelle 3. *Titration mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung*

Fe^{II} gegeben	40%ige Flußsäure	Schwefelsäure (D 1,84)	Fe^{II} gefunden	Differenz
mg	ml	ml	mg	mg
0,96	5	5	1,15	+0,19
0,96	5	5	1,19	+0,23
0,96	5	10	0,95	—0,01
0,96	5	10	0,97	+0,01
0,96	5	10	0,96	0
0,96	5	10	0,97	+0,01
0,96	5	20	0,91	—0,05
0,96	5	20	0,93	—0,03
0,96	5	20	0,96	0
0,96	5	20	0,96	0

Tabelle 4. *Titration mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung; außer Fluorid wurden Phosphorsäure oder Eisen(III)-Salz zugegeben*

Fe^{II} gegeben	40%ige Flußsäure	Schwefelsäure (D 1,84)	Phosphorsäure (D 1,65)	Eisen(III)	Fe^{II} gefunden	Differenz
mg	ml	ml	ml	mg	mg	mg
0,96	5	10	10	—	0,95	—0,01
0,96	5	20	10	—	0,94	—0,02
0,96	5	20	10	—	0,96	0
0,96	5	10	—	5	0,96	0
0,96	5	10	—	10	0,97	+0,01
0,96	5	10	—	20	0,95	—0,01
0,96	10	10	—	10	0,99	+0,03
0,96	10	10	—	20	1,03	+0,06

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Störungen bei der cerimetrischen Titration mäßig schwefelsaurer, fluoridhaltiger Eisen(II)-sulfatlösungen mit Ferroin als Indicator auf einer unvollständigen Reaktion des Ferroins mit 4wertigem Cer beruhen und daß diese auf den erheblichen Potentialabfall des Cer(IV)/Cer(III)-Systems durch Flußsäure zurückzuführen ist, während das Umschlagspotential des Ferrün/Ferroin-Systems durch Fluorionen nicht beeinflußt wird.

Literatur

[1] Barnebey, O. L.: J. Amer. chem. Soc. **37**, 1481 (1915); vgl. diese Z. **56**, 591 (1917). — [2] Bock, R., u. M. Herrmann: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 1 (1953). — [3] Ducret, L.: Bull. Soc. chim. France [5] **10**, 334 (1943). — [4] Dwyer, F. P., and H. A. McKenzie: J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **81**, 93 (1947). — [5] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre. Leipzig: Hirzel 1950, S. 222. — [6] Lang, R.: Z. anorg. allg. Chem. **170**, 387 (1928); vgl. diese Z. **81**, 227 (1930). — [7] Lang, R.: diese Z. **97**, 395 (1934). — [8] Lang, R.: diese Z. **102**, 8 (1935). — [9] Lang, R., u. F. Kurtz: Z.

anorg. allg. Chem. **181**, 111 (1929); vgl. diese Z. **81**, 227 (1930). — [10] Lang, R., u. J. Zweřina: Z. anorg. allg. Chem. **170**, 389 (1928). — [11] Lange, I., u. A. Petzold: diese Z. **150**, 24 (1956). — [12] Latimer, W. M.: Oxidation Potentials, 2. Aufl., New York 1952. — [13] Shippy, B. A.: Analyt. Chemistry **21**, 698 (1949); vgl. diese Z. **131**, 144 (1950). — [14] Smith, G. F., and C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 191 (1938); **12**, 339 (1940); vgl. diese Z. **122**, 429 (1941). — [15] Smith, G. F., and F. P. Richter: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 580 (1944). — [16] Soule, B. A.: J. Amer. chem. Soc. **51**, 2117 (1929); vgl. diese Z. **118**, 423 (1939/40). — [17] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **51**, 139 (1929); vgl. diese Z. **84**, 451 (1931).

Dr. W. Petzold, Darmstadt, Viktoriastr. 56
Dr. A. Petzold, Freiberg (Sachsen), Agricolastr. 17

Institut für anorganische Chemie, Aussig/Elbe (ČSR)

Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in Wolframsäure

Von

Věra Procházková und Vladimír Jára

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. November 1957)

Einleitung

Die zur Herstellung von Wolframmetall bestimmte Wolframsäure muß sehr rein sein. Der Gehalt der einzelnen Verunreinigungen darf sich nur im Bereich von 0,001—0,05% bewegen. Da die Bestimmung dieser kleinen Mengen mit Hilfe klassischer analytischer Methoden langwierig und ungenau ist, wandten wir uns der spektralanalytischen Methode zu. Als einfachste kann die Methode der Spektralbestimmung der im Wolframoxyd enthaltenen Verunreinigungen im direkt abgefunkten Muster angesehen werden[2,4,5]. In diesen Fällen wird das Oxydmuster im Gleichstrombogen verbrannt; zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird der Kathodeneffekt ausgenützt und durch Zusatz von gepulvertem Graphit die Destillation von WO_3 in den Zwischenelektrodenraum unterdrückt. Empfindlicher und für die Arbeit am Spektrographen mit mittlerer Dispersion bequemer ist jedoch die chemische Konzentrierung der Verunreinigungen vor der eigentlichen Bestimmung.

W. C. Liliendahl[3] raffinierte die Wolframsäure durch Ausfällen der Verunreinigungen aus der alkalischen Lösung mit Hilfe einer 8-Hydroxychinolinlösung. Nach den Angaben des Autors enthielt die gereinigte Säure Verunreinigungen nur in zehntausendstel Prozenten. Diese Tatsache nützten wir zu analytischen Zwecken aus. Als Mitfällungsmittel und Zusatzelement wurden Kupfer(II)-salze benutzt.

Versuchsteil

Reagentien und Lösungen

4,6% ige Natronlauge, p.a.; 25% ige Ammoniaklösung, p.a.; 20% ige Salzsäure, zubereitet durch Destillation von 20% iger Salzsäure, p.a.; 100% ige Essigsäure, p.a.; 3% ige äthanolische Lösung von Hydroxychinolin, p.a.; 2% ige Kupfersulfatlösung, p.a. Es wurde ausschließlich redestilliertes Wasser benutzt.

Die Standards

1. Wolframoxyd. Das Standardwolframoxyd wurde aus einem chemisch reinen Produkt durch Reinigen mit Hydroxychinolin bereitet. Man suspendierte 250 g WO_3 in 1000 ml Wasser, fügte als Kollektor 10 ml einer 0,2 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ enthaltenden Lösung hinzu und goß diese Suspension in 1500 ml kochende 8% ige Natronlauge.

Nach dem Lösen des WO_3 und teilweisem Abkühlen wurde die Lösung unter ständigem Rühren langsam in 650 ml kochende Salzsäure gegossen, der 50 ml Eisessig zugesetzt waren. Zu der auf etwa 70° C abgekühlten Suspension wurden 100 ml Oxinlösung zugesetzt, unter ständigem Rühren fügte man noch 500 ml Ammoniaklösung hinzu. Dadurch löste sich die Wolframsäure. Die Oxinate des Kupfers und der übrigen Verunreinigungen schieden sich aus und wurden über ein Saugfilter mit G 3-Fritte abfiltriert. Das klare Ammoniumwolframatfiltrat wurde auf einem Wasserbad auf das halbe Volumen abgedampft, sodann wurden 100 ml Ammoniaklösung zugesetzt und die Lösung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Das durch Absaugen über ein Saugfilter und Auswaschen mit Eiswasser von der Mutterlauge befreite auskristallisierte Parawolframat wurde in Teilen in kochende Salzsäure eingebracht. Die ausgeschiedene gelbe H_2WO_4-Modifikation wurde abfiltriert, mit 2% iger Salpetersäure gewaschen, getrocknet und bei 600° C kurz geglüht. Das so hergestellte Wolframoxyd enthielt weniger als 0,0005% Verunreinigungen (entnommen aus den extrapolierten spektrographischen Werten).

2. Zusatzelement. Als Zusatzelement wurde Kupfer benutzt, welches nicht als Verunreinigung anwesend ist und das in bezug auf das Spektrum und die Flüchtigkeit seines Oxydes (CuO) den an die Eigenschaften eines Zusatzelementes gestellten Anforderungen entspricht.

3. Die Standardlösung wurde durch Lösen von 2,1585 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, 0,9006 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, 4,3957 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und 0,2534 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 500 ml Wasser im Meßkolben zubereitet. Sie enthielt also in 1 ml Lösung je 50 μg Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+} und Mg^{2+}.

Die Apparatur

Die Methode wurde auf dem Spektrographen ISP 22 ausgearbeitet. Es kam ein Spektrengenerator zum Erregen von Wechselstrombögen zur Anwendung, der sich von der meist benützten Konstruktion nach N. S. Sventicky[7] nur durch Einreihen eines synchronen Unterbrechers statt der Hilfsfunkenstelle Typ Vinovski unterschied. Das Spektrum wurde auf dem Mikrophotometer MF-2 gemessen.

Bereitung des Musters und des Standards zur Analyse

Zur Einwaage von 5 g WO_3, das durch kurzes Überglühen des zur Analyse bestimmten Musters bei 600° C gewonnen wird, werden 2 ml $CuSO_4$-Lösung zugesetzt und das so gewonnene Gemisch in 50 ml Natronlauge gelöst. Nach dem Lösen des Wolframoxydes bleibt auf dem Boden des Becherglases nur ein schwarzer Niederschlag der Hydroxyde des Kupfers und der Verunreinigungen zurück. Durch langsames Zugießen der Na_2WO_4-Lösung in ein kochendes Gemisch von 10 ml

Salzsäure und 1 ml Essigsäure wird die gelbe H_2WO_4-Modifikation ausgefällt. Der sauren Suspension werden 8 ml Hydroxychinolinlösung zugefügt und bei 70° C unter ständigem Rühren noch 10 ml Natronlauge zugesetzt. Die ausgefällte Wolframsäure löst sich leicht auf, während das Kupfer gemeinsam mit den Verunreinigungen als grünlicher voluminöser Oxinatniederschlag ausfällt, der nach dem Filtrieren über ein Weißbandfilter direkt in die Kohlenstoffelektroden gefüllt wird.

Bei der Bereitung der Standards wird der Einwaage von 5 g rekristallisiertem WO_3 die bekannte Standardlösungsmenge zugesetzt, worauf man wie bei der Herstellung des zu analysierenden Musters weiter verfährt.

Abhängigkeit vom p_H-Wert

Nach den Angaben von W. Prodinger[6] werden durch Hydroxychinolin

Fe	zwischen	p_H	2,8—11,2
Al	„	„	4,2— 9,8
Mn	„	„	4,6—10,0
Cu	„	„	2,7—14,0
Mg	„	„	8,2—14,0
W	„	„	5,0— 5,7[1]

quantitativ ausgefällt. Aus diesen Werten geht hervor, daß im Bereich p_H 8,2—9,8 gearbeitet werden muß. Bei genauem Einhalten der Arbeitsvorschrift schwankt der p_H-Wert zwischen 9,3—9,5.

Einfluß der Wartezeit zwischen Ausfällen und Filtration

Zur Feststellung dieses Einflusses verlängerte man die Wartezeit zwischen dem Ausfällen der Oxinate und ihrer Filtration von 0 min bis zu 2 Std (unter ständigem Rühren). Aus Abb. 1 geht hervor, daß dieser Faktor praktisch vernachlässigt werden kann. Die Ausfällungsgeschwindigkeit der Hydroxychinolate spielt ebenfalls keine Rolle. (Ihr Einfluß tritt nur bei Ca^{2+} in Erscheinung.)

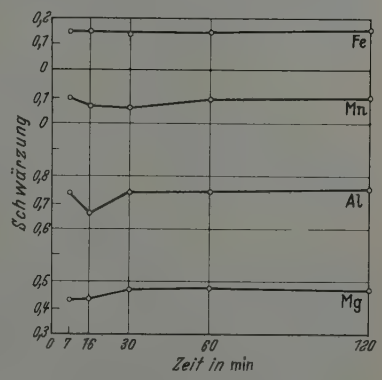

Abb. 1. Einfluß der Wartezeit zwischen Ausfällen und Filtration

Bedingungen der Spektralanalyse

Zum Erregen der Spektren wählten wir einen Wechselstrombogenspektrengenerator. Der optimale Intensitätswert bei der Spannung von 220 V ist 4 A, da die konstanten Differenzwerte der Schwärzung in 45 sec erreicht werden, während bei 3 A 90 sec erforderlich sind. Der entsprechende Verlauf ist der Abb. 2 (S. 254) zu entnehmen.

Auswahl geeigneter analytischer Paare

Es wurden je zehn Spektren des 0,005% Verunreinigungen enthaltenden Standards mittels Gleichstrombogen bei 220 V und 6 A, mittels Wechselstrombogen bei 220 V und 4 A und mittels kondensierten Funkens von niedriger Spannung aufgenommen. Alle Linien der zu bestimmenden Elemente und des Kupfers, die durch ihre Intensität zur analytischen Bestimmung geeignet waren, wurden ausgemessen. Sämtliche in Frage kommenden Kombinationen wurden zusammengestellt, die Intensitätsabhängigkeit verschiedener Paare von den Erregungsbedingungen festgestellt und daraus die maßgebende Abweichung für diese Paare berechnet. Die ausgewählten analytischen Paare sind in Tab. 1 angeführt[8].

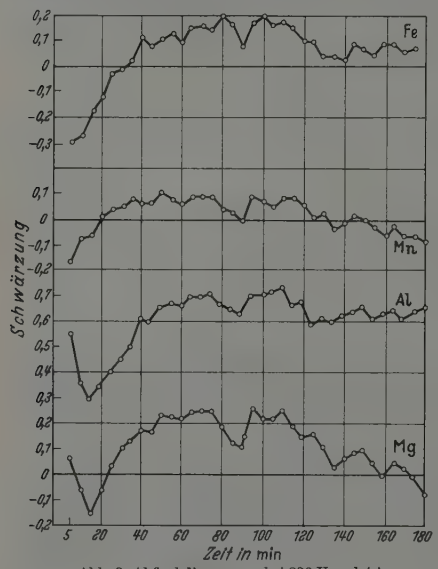

Abb. 2. Abfunkdiagramme bei 220 V und 4 A

Tabelle 1. *Ausgewählte analytische Linienpaare*

Element	Wellenlänge Å	Angaben in den Tabellen			Durchschnittswert des Verhältnisses			maßgebende Abweichung im		
		I_B	I_F	E — eV	= Bogen	Bogen	kondensierter Funke	= Bogen	Bogen	kondens. Funken
I Fe	3020,64	1000 R	600 R	4,11	+0,079	—0,051	—0,274	0,028	0,034	0,060
I Cu	2961,17	350	300	5,57						
I Mn	2949,21	100	30	5,37	—0,506	—0,154	+0,019	0,024	0,076	0,053
I Cu	2961,17	350	300	5,57						
I Al	3082,16	800 R	800 R	4,02	+0,229	+0,074	+0,062	0,048	0,076	0,049
I Cu	2961,17	350	300	5,57						
I Mg	2776,69	30	20	7,17	—1,09	—1,00	—0,724	0,085	0,053	0,058
I Cu	2618,37	500	100	6,12						

Bemerkung: I_B = Bogenintensität; I_F = Funkenintensität; E = Anregungspotential.

Die Analysen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Spektrenerregung: Wechselstrombogen E = 220 V, I = 4 A, Vorfunken 45 sec, Exposition 15 sec.

Spaltbeleuchtung: mit Zwischenabbildung, Kondensorblende 5, Breite des Spektrographenspaltes 0,030 mm.

Elektroden: die Formen sind aus Abb. 3 ersichtlich, Entfernung der Elektroden 2 mm.

Photographische Platte: Foma-Super Ortho; Entwickler Agfa 20.

Die Eichkurven sind in Abb. 4 veranschaulicht.

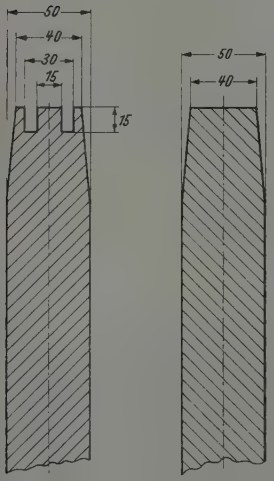

Abb. 3. Form der Kohlenstoffelektroden

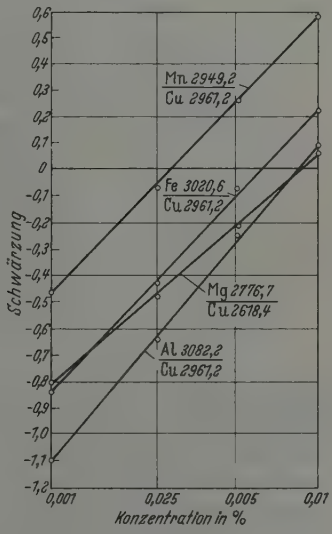

Abb. 4. Eichkurven

Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Bestimmungen

Zur nachgereinigten Wolframsäureprobe wurden 0,005% Fe, Mn, Al und Mg zugesetzt. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Bestimmungen sind aus Tab. 2 (S. 256) ersichtlich.

Folgerungen

Die beschriebene Methode erlaubt die schnelle und genaue Bestimmung der in reiner Wolframsäure enthaltenen Verunreinigungen. Im Vergleich mit anderen Methoden ist das Verfahren einfach in seiner Durchführung. Gleichzeitig kann auch der Calciumgehalt durch Vergleich der Linien Ca 3194,1 Å und Cu 3179,3 Å ermittelt werden. Wir bestimmen das Calcium nicht, weil die Bestimmungsgenauigkeit mit Rücksicht auf die größere Löslichkeit des Ca-Oxinates und auf die Anwesenheit des Calciums in den meisten Chemikalien und in der Laboratoriumsatmosphäre

Tabelle 2. *Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Bestimmungen*

Element	zugesetzt %	gefunden %	Durchschnittswert %	relativer Fehler %
Fe	0,0050	0,0044	0,0047	6,0
		0,0052		
		0,0050		
		0,0046		
		0,0044		
Mn	0,0050	0,0047	0,0048	4,0
		0,0049		
		0,0044		
		0,0053		
		0,0048		
Al	0,0050	0,0040	0,0044	12,0
		0,0041		
		0,0043		
		0,0052		
		0,0043		
Mg	0,0050	0,0042	0,0044	12,0
		0,0055		
		0,0039		
		0,0046		
		0,0040		

größenordnungsmäßig klein ist. Die beschriebene Methode kann auch auf die Bestimmung von Co, Ni, Zn, Cd und Pb ausgedehnt werden, die in den von uns analysierten Produkten jedoch nicht vorhanden gewesen und deshalb nicht berücksichtigt worden sind. Mit Oxin kann auch etwa vorhandenes Zinn in seiner niedrigen Oxydationsform ausgefällt werden.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Fe-, Al-, Mn- und Mg-Spuren in Konzentrationen von 0,001—0,01% in Wolframsäure beschrieben. Die genannten Elemente werden gemeinsam mit einem kleinen Kupferzusatz, der als Kollektor und Eichelement dient, aus der ammoniakalischen Lösung durch 8-Hydroxychinolinlösung ausgefällt. Mit dem Niederschlag werden die Kohlenstoffelektroden gefüllt und die durch Gleichstrombogen erregten Spektren mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion aufgenommen.

Literatur

[1] Charlot, G., u. D. Bézier: Analyse quantitative minérale, S. 153, Masson et Cie. Paris (1955). — [2] Gentry, C. H. R., and G. P. Mitchell: Metallurgia (Manchester) **46**, 47 (1952); vgl. diese Z. **138**, 50 (1953). — [3] Liliendahl, W. C.: USP 414.601, Jan. 21 (1947). — [4] Lounamaa, N.: Spectrochim. Acta (London) **4**, 400 (1951); vgl. auch diese Z. **151**, 52 (1956). — [5] Phéline, J. M.: Congr. groupe avance

méthod. anal. spectrograph. produits mét. 7. Congr. Paris 51-6 (1947). — [6] Prodinger, W.: Organic Reagents, S. 105, Elsevier Publ. Co. Inc. New York (1940). — [7] Prokofjev, V. K.: Spektrální analysa kovů a slitin, I. Teil, S. 196, Státní nakladatelství technické literatury Praha (1954). — [8] Zaidel, A. N., u. Mitarb.: Spektraltabellen, VEB Verlag Technik Berlin (1955).

Dipl.-Ing. Vladimír Jára, Institut für anorganische Chemie, Aussig/Elbe, Revoluční (ČSR)

Jadavpur University, Calcutta (India)

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part XI*

Gravimetric and Volumetric Determination of Cadmium

By

A. K. Majumdar and **B. R. Singh**

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 7. November 1957)

Bismuthiol II has been utilized by Majumdar et al. (Part I to X) as an excellent reagent for the precipitation of several sulphide group members including platinum metals. In one of our previous communications (Part X) estimation of copper as either cupric or cuprous Bismuthiol II complex has been shown, while this paper records the nature and the properties of cadmium complex and the methods for the gravimetric and volumetric determinations of cadmium by the reagent. Due to the slight solubility of the cadmium-Bismuthiol II complex in hot solution, the gravimetric method has been worked out by precipitation with an excess of the reagent and filtration, after keeping for nearly one hour to attain the room temperature.

Although the complex has been found to be quite stable in high acidity, the best working p_H range is from 3 to 7 to minimize the decomposition of the reagent. The complex is of the composition $Cd(C_8H_5N_2S_3)_2$ with a conversion factor 0.1996. It is stable in presence of complexing agents as tartrate, citrate, oxalate, cyanide and iodide while soluble in EDTA solution.

The method affords a complete separation of cadmium from ions of alkalis, alkaline earths, vanadate, molybdate, tungstate, manganese, cobalt and nickel that are not precipitated by the reagent and from zinc, arsenic, antimony, bismuth, tin and other tri- and tetra-valent elements

* Part X see Z. analyt. Chem. **161**, 81 (1958).

that usually form soluble complexes with tartrate or citrate. Tin though remains in solution in presence of either tartaric or oxalic acid, the latter is a better masking agent. The less stable character of the zinc tartrate complex is pronounced when the amount of zinc is more than 50 mg in a volume of 125 ml (Cd, 25 mg) as then the zinc precipitates partially with cadmium.

Cadmium can also be determined volumetrically by dissolving the complex in an excess of EDTA solution at a p_H of about 10 and titrating the excess with a standard magnesium sulphate solution.

Experimental

Reagents and Apparatus

Cadmium solution was prepared from A.R. B.D.H sample of cadmium sulphate ($3\ CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$) and the strength of the solution was determined by the sulphate method[3]. All other reagents used were of highest purity.

p_H-Determinations were performed with the Cambridge p_H indicator.

Solutions of EDTA and magnesium for the volumetric determination were prepared as reported in an earlier paper[2].

A 0.5 percent aqueous solution of the reagent, potassium salt of Bismuthiol II (m.p. 248° C), was used as the precipitant for cadmium.

Composition and Thermal Stability of Cadmium Bismuthiol II Complex

An aqueous solution of cadmium sulphate, containing 2—3 g of ammonium nitrate and diluted to a volume of 125 ml, was warmed to 50—60° C and the cadmium was precipitated by the slow addition of the reagent solution. After digestion for 2—3 minutes, the precipitate was filtered, washed with water and dried in air.

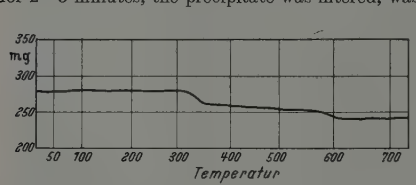

Fig. 1. Thermolysis curve of the cadmium-Bismuthiol II complex

For the determination of the cadmium content in the complex, the air-dried sample was decomposed with nitric acid and converted to anhydrous cadmium sulphate after fuming with sulphuric acid. The amount of sulphur present in the complex was determined as barium sulphate as reported previously[1].

Thus, the cadmium Bismuthiol II complex was found to have the composition $Cd(C_8H_5N_2S_3)_2$

(% Cd calc. 19.96, found 20.0; % S calc. 34.17, found 34.42).

From the thermolysis curve (Fig. 1) the complex was found to be stable up to a maximum temperature of about 315° C.

Determination of Cadmium

Gravimetric Procedure

A slightly acid cadmium sulphate solution, 125 ml, containing 2—3 g of ammonium nitrate, was warmed to 50—60° C and to it was added dropwise the reagent solution till the latter was in excess to the extent of 10—12 ml. The precipitate,

after digestion for 2—3 minutes, was allowed to cool for nearly one hour, filtered, washed with a little quantity of water, dried at 110—120° C and weighed.

For reliable results, the acidity of the solution should be low, the best working p_H should be between 3 and 7 and the solution should not contain any free nitric acid.

Cadmium could be separated from bismuth, arsenic, antimony, tin, manganese, cobalt, nickel and zinc, of the common elements that usually form insoluble sulphides (cf. Table 1). Under the conditions of precipitation of cadmium, manganese, cobalt and nickel did not precipitate, arsenic, antimony and bismuth remained in solution in presence of an alkali tartrate (2—3 g) and tin formed a stable oxalate complex when 2 g of oxalic acid were added to the solution before precipitation. When more than 50 mg of zinc were present in a volume of 125 ml (Cd, 25.7 mg) it partly coprecipitated.

Table 1

Cd taken mg	Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Cd found mg	p_H
25.70			129.2	25.79	5.8
77.10			387.0	77.25	5.9
25.70			129.0	25.75	6.9
25.70			130.0	25.95	2.7
25.70	Bi^{3+}	200	129.0	25.75	6.5
25.70	As^{3+}	200	129.0	25.75	6.0
25.70	Sb^{3+}	200	129.2	25.79	6.2
25.70	Sn^{2+}	200	129.2	25.79	5.8
25.70	Mn^{2+}	100			
	Co^{2+}	100	129.0	25.75	6.0
	Ni^{2+}	100			
25.70	Zn^{2+}	50	129.4	25.83	5.8
		75	131.2	26.19	6.0
		100	132.0	26.35	5.9

Ions of alkalis, alkaline earths, vanadate, molybdate and tungstate were without effect, so behaved the ions of iron, aluminium, chromium, titanium, thorium, zirconium and uranium (UO_2^{2+}) when prevented from hydrolysis by tartrate.

Separation from copper, silver, mercury, lead and thallium was not possible as they formed highly insoluble complexes with the reagent.

Volumetric Procedure

The cadmium complex, after precipitation, according to the procedure given above, was transferred into a conical flask followed by the addition of an excess of a standard EDTA solution. On the adjustment of p_H of the mixture to about 10, by the addition of NH_4Cl—NH_4OH buffer solution (10 ml in a volume of 100 ml), the precipitate dissolved and the excess of the EDTA was back titrated with a standard magnesium solution, using eriochrome black T as the indicator. The results are given in Table 2.

Table 2

1 EDTA ≙ 1 Cd

1 ml of 0.02 M EDTA solution = 2.248 mg Cd

1 ml Mg solution = 1.075 ml EDTA solution

Cd taken	0.02 M EDTA solution added	Mg solution consumed in back titration	0.02 M EDTA solution consumed by Cd	Cd found
mg	ml	ml	ml	mg
7.71	10	6.15	3.39	7.62
25.70	20	8.0	11.40	25.63
38.55	30	12.0	17.10	38.44
51.40	30	6.6	22.90	51.48

Summary

Cadmium can be estimated both gravimetrically and volumetrically after precipitation as the Bismuthiol II complex having the composition $(C_8H_5N_2S_3)_2Cd$. The complex is stable in the acid range and the best working p_H is from 3 to 7. The method affords the separation of cadmium from ions of alkalis, alkaline earths, molybdate, vanadate, tungstate, bismuth, arsenic, antimony, tin, manganese, cobalt, nickel, zinc, and other tri- and tetra-valent elements. Higher amounts of zinc usually coprecipitate. The complex is stable up to a temperature of 315° C. For volumetry, the complexometric method was found to be highly suitable with eriochrome black T as the indicator.

References

[1] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957). — [2] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **156**, 265 (1957). — [3] Treadwell, F. P., and W. T. Hall: Analytical Chemistry, Vol. II. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1935, p. 198.

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta (India)

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part XII*

Estimation of Arsenic, Antimony and Tin

By
A. K. Majumdar and B. R. Singh

(Eingegangen am 14. Dezember 1957)

In continuation of the work with Bismuthiol II, as an effective reagent for the determination of the elements of the sulphide group[2], a further study, on its suitability for the estimation of arsenic, antimony and tin, and on the nature of the complexes formed by the said elements, has been made and forms the subject matter of the present paper.

The complete precipitation and the complex formation, with arsenic, antimony and tin, take place only in the acid range, and the p_H of incipient precipitation of arsenic is as high as 3.7, of antimony 5.2 and that of tin 5.6. With sodium or ammonium chloride as a coagulant, both arsenic and antimony are quantitatively precipitated, from solutions 0.1 N in hydrochloric or sulphuric acid. Presence of a tartrate, however, requires higher acidity of the solution for their complete precipitation. The compounds of arsenic and antimony though melt at 73° C and 104° C respectively, no appreciable loss in weight with them is observed, even when they are heated to about 120° C. The yellow colored complexes, of compositions $As(C_8H_5N_2S_3)_3$ and $Sb(C_8H_5N_2S_3)_3$, with conversion factors, 0.09977 and 0.1526 respectively, are highly soluble in organic solvents, as ethyl alcohol, ethyl acetate, acetone, chloroform and carbon disulphide.

Stannous ion forms first a deep yellow precipitate, which does not melt even at 200° C, and then, with an excess of the reagent, a red compound of m.p. 114° C. The former is of composition $Sn(C_8H_5N_2S_3)_2$ but the latter appears to be a mixture of the stannous compound and the organic disulphide. The stannic ion, on the other hand, oxidises the reagent, with the formation of an yellowish red complex of indefinite composition, which again prevents its direct estimation.

Experimental

Solutions of arsenic and antimony were prepared, from their reagent grade oxides, which were dissolved separately in dilute hydrochloric acid and made up

* Part XI see Z. analyt. Chem. **161**, 257 (1958).

to definite volumes. The strength of each solution, with respect to arsenic or antimony, was determined iodometrically.

A 0.5% aqueous solution of the potassium salt of bismuthiol II was used as a reagent for the precipitation of arsenic and antimony.

p_H-Measurements were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition and Properties of the Complexes

Addition of a little excess of the reagent solution, to the slightly acid arsenious chloride solution, resulted in the formation and precipitation of the arsenic complex which, after washing with a small quantity of water, was tested for its solubility in organic solvents and found to be appreciably soluble in chloroform and carbon disulphide and less so in acetone, ethyl alcohol and ethyl acetate.

For the composition of the complex, a portion of it, after water wash, was dried in air, weighed and fused with a mixture of sodium carbonate and sodium peroxide. The melt, after cooling, was extracted with water and from the water extract, the sulphur content of the complex was determined as the barium sulphate and the arsenic, after reduction with potassium iodide from an acid solution, was determined iodimetrically[1]. The complex was found to be of the composition $As(C_8H_5N_2S_3)_3$ (% arsenic calc. 9.98, found 9.75; % sulphur calc. 38.42, found 38.30). The melting point of the complex was found to be 73° C.

The antimony complex was prepared in the same way as that of arsenic from an acid solution, 0.1 N in hydrochloric acid, and the complex was found to be comparatively less soluble than the arsenic complex in ethyl alcohol, chloroform and carbon disulphide, while in acetone and ether it had higher solubility.

For the composition, the sulphur of the complex was determined in the same way as stated above and the antimony, like the arsenic was determined iodimetrically after reduction with metabisulphite[3]. The analysis showed the composition to be $Sb(C_8H_5N_2S_3)_3$ (% antimony calc. 15.26, found 15.04; % sulphur calc. 36.16, found 36.02). The melting point of the complex was found to be 104° C.

Determination of Arsenic

To an arsenious chloride solution, having an acidity of about 0.1 N or slightly more with respect to hydrochloric or sulphuric acid, and containing 3—4 g of sodium chloride, was added slowly the reagent solution, at the room temperature, till it was in slight excess. The light yellow precipitate formed soon coagulated and after filtration and washing with a small quantity of 0.1 N hydrochloric acid was dried at 50—60° C to a constant weight.

On the substitution of sodium chloride by ammonium chloride (3—4 g) the results were found to be slightly low, while in presence of a tartrate (1—2 g) an acidity of 0.4 N to 0.5 N in hydrochloric acid was necessary

for the complete precipitation of arsenic. But this higher acidity increased the rate and the amount of decomposition of the reagent (cf. Table 1).

Table 1

As taken mg	Wt. of the ppt. mg	As found mg
11.83	119.2	11.90
23.66	238.0	23.74
5.92	60.0	5.98
11.83	117.5*	11.72
23.66	234.0*	23.34

* presence of NH_4Cl.

Table 2

Sb taken mg	Wt. of the ppt. mg	Sb found mg
3.82	25.4	3.88
7.64	50.2	7.66
11.46	75.4	11.50
15.28	100.6	15.35
7.64	50.4*	7.69
15.28	101.0*	15.41

* presence of tartrate.

Determination of Antimony

The same procedure as described for arsenic was followed, with an antimonious chloride solution. Here the coagulation was achieved much more quickly and both ammonium and sodium chloride gave satisfactory results and, moreover, in presence of tartaric or citric acid (1—2 g) a higher acidity of about 0.2 N was sufficient for the quantitative precipitation of antimony. The results are given in Table 2.

Summary

Bismuthiol II reacts with trivalent arsenic and antimony to form complexes of compositions $As(C_8H_5N_2S_3)_3$ and $Sb(C_8H_5N_2S_3)_3$ respectively, while with stannous the reaction is not stoichiometric. The ions of arsenic and antimony can be estimated, from an acid solution, 0.1 N in hydrochloric or sulphuric acid, with the ammonium or the sodium chloride as the coagulant. The complexes have low melting points and they are soluble in organic solvents.

References

[1] Kolthoff, I. M.: Z. analyt. Chem. **62**, 137 (1923). — [2] Majumdar, A. K., and B.R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957); **155**, 81, 86, 166 (1957); **156**, 265 (1957). — [3] Sutton, F.: A Systematic Hand Book of Volumetric Analysis, 12th Edit., J. & A. Churchill Ltd., London 1935, p. 173.

Professor Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

Potentiometrische Titration von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) im p_H-Bereich von 8—12

Von

H. Khalifa, R. Patzak und G. Doppler

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1957)

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die potentiometrische Rücktitration von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) mit Eisen(III)-chlorid[5,8] ermutigten uns, nunmehr auch die Forschung nach einem Weg für gleichartige Titrationen im p_H-Bereich von 8—12 aufzunehmen. Dies schien besonders deshalb von Interesse, weil für die ausschließlich im alkalischen Gebiet mit ÄDTA titrierbaren Erdalkaliionen bisher keine brauchbare direkte potentiometrische Titration bekannt ist und eine solche gegenüber der Verwendung von Farbindicatoren den Vorteil besitzen würde, daß meist ein größeres p_H-Gebiet zur Ausführung der Titration zur Verfügung steht. Da nun die Variation des p_H-Wertes manchmal in einfacher Weise Trennungen ermöglicht, die sonst mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sind[8], war eine weitere Zielsetzung unserer Arbeit in der Auffindung von Trennungsmöglichkeiten im Bereiche der Erdalkaliionen gegeben.

Frühere, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen, die wir mit den Redoxsystemen Kupfer(I)/Kupfer(II) in Anwesenheit von Rhodanidionen bzw. unter Verwendung der Eisen(II)-cyanid/Eisen(III)-cyanid-Elektrode und Zinkionen als Titrator durchgeführt hatten, zeigten, daß das erstgenannte System bei p_H-Werten über 9 nur mehr kleine Potentialänderungen im Äquivalenzpunkt ergibt, so daß keine zufriedenstellende Genauigkeit erreicht werden kann. Das Indicatorsystem Eisen-(II)-cyanid/Eisen(III)-cyanid, das bereits E. G. Brown und T. J. Hayes[3] sowie H. Flaschka u. W. Franschitz[6], allerdings im schwach sauren p_H-Bereich, als Grundlage für eine Rücktitration des ÄDTA mit Zinkionen verwendeten, ergibt bei höheren p_H-Werten an der Indicatorelektrode eine derart langsame Einstellung der Potentialwerte, daß diese Reaktion für praktische Arbeiten nicht verwendbar erscheint. Diese Feststellungen sowie eine Arbeit von C. N. Reilley u. W. N. Porterfield[13] über die coulometrische Bestimmung einiger Ionen mit ÄDTA

bewogen uns, das System Quecksilber/Quecksilber(II) im Hinblick auf unsere Ziele näher zu untersuchen.

C. N. Reilley u. W. N. Porterfield[13] stellten in ihrer Arbeit ein Potential-p_H-Diagramm auf, das sie als Grundlage für die Ermittlung von Anwendungsmöglichkeiten des Quecksilberäthylendiamintetraacetates zur coulometrischen Titration verschiedener Metallionen benutzten. Eine Wiedergabe der von den beiden Autoren durchgeführten Berechnungen und Diskussionen würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, doch soll hier erwähnt werden, daß Titrationsbedingungen für die Ionen von Kupfer, Blei, Zink und Calcium bei p_H 10 ausgearbeitet werden konnten. Von dieser Basis ausgehend führten wir unter Berücksichtigung unserer anders gearteten Zielsetzung die im folgenden beschriebenen Versuche durch. Im besonderen erschien es uns notwendig, die Variation des p_H-Wertes und den Zusatz von Hilfskomplexbildnern sowie von Neutralsalzen bei der Rücktitration mit Quecksilber(II)-nitrat zu studieren.

1. Die Rücktitration von ÄDTA mit Quecksilber(II)-nitrat

An die Spitze aller Untersuchungen wurde eine Versuchsreihe über den Einfluß der Konzentration des Ammoniak-Ammoniumnitratpuffers, der uns für die beabsichtigten Titrationen am geeignetsten schien, bei p_H-Werten zwischen 8 und 12 gestellt. Die dabei erhaltenen Titrationskurven sind in Abb. 1 wiedergegeben.

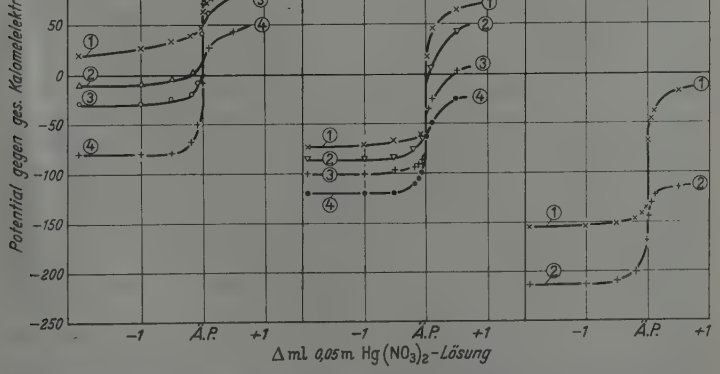

Abb. 1. Abhängigkeit der Titrationskurve von p_H-Wert und Pufferkonzentration. a p_H-Werte 8,0 und 9,0. *1* p_H 8,0 (Pufferkonz. 1 m); *2* p_H 9,0 (Pufferkonz. 0,25 m); *3* p_H 9,0 (Pufferkonz. 0,5 m); *4* p_H 9,0 (Pufferkonz. 1 m); Ä.P. = Äquivalenzpunkt. b p_H-Wert 10,0. *1* Pufferkonz. 0,1 m *2* Pufferkonz. 0,25 m; *3* Pufferkonz. 0,5 m; *4* Pufferkonz. 1 m. c p_H-Werte 11,0 und 11,5. *1* p_H 11,0 (Pufferkonz. 0,1 m); *2* p_H 11,5 (Pufferkonz. 0,1 m)

Übereinstimmend mit den Aussagen des Potential-p_H-Diagrammes von C. N. Reilley u. W. N. Porterfield[13] ergab sich bei Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration eine Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten. Ebenso war es verständlich, daß die Erhöhung der Ammoniumionenkonzentration einen gleichgerichteten Effekt hervorruft.

Die Kurve bei p_H 8,0, bei dem die Pufferkapazität des Ammoniak-Ammoniumnitratsystems sehr gering ist, wurde nur mit einer Pufferkonzentration der Molarität 1 aufgenommen, während bei den anderen p_H-Werten auch geringere Pufferkonzentrationen zur Anwendung kamen. Die gefundenen Titrationskurven zeigen, daß im p_H-Gebiet zwischen 9,0 und 11,0 die günstigsten Voraussetzungen für eine Rücktitration gegeben sind, doch ist auch in den angrenzenden Bereichen bis 8,5 bzw. 11,5 sicherlich eine zufriedenstellende Genauigkeit zu erzielen, falls andere Gründe für eine Bevorzugung solcher p_H-Werte sprechen.

2. Der Einfluß von Komplexbildnern und verschiedenen Anionen

Im alkalischen Bereich können zahlreiche Kationen nur durch Verwendung von Hilfskomplexbildnern wie Tartrat- und Citration in Lösung gehalten werden. Darüber hinaus bieten manche Komplexbildner auch die Möglichkeit, Titrationsbedingungen selektiver zu gestalten[1,2,4,7,9,10,11,12]. Somit war gerade in dem von uns gewählten p_H-Gebiet eine Überprüfung des Einflusses einer Reihe von Komplexbildnern auf die Lage und Höhe des Potentialsprunges im Äquivalenzpunkt unerläßlich.

Neben diesen nur gelegentlich zugesetzten Stoffen enthält die Untersuchungslösung durch den Analysengang bedingt fast immer größere Mengen Chlorid-, Sulfat- und Nitrationen, so daß auch deren möglicherweise vorhandener störender Einfluß untersucht werden muß.

In Abb. 2 u. 3 sind die unter Zusatz von Triathänolamin, Fluorid-, Tartrat-, Citrat-, Chlorid- und Sulfationen erhaltenen Titrationskurven dargestellt. Nitration übt keinen Einfluß auf die Höhe des Potentialanstieges aus. Obwohl Fluoridion und Triäthanolamin in einer Endkonzentration von 0,2 m keine allzugroße Beeinträchtigung des Potentialsprunges verursachen, wird die geringe Verschiebung der Potentialwerte nach dem Sprung durch eine schwache Komplexbildungstendenz dieser Stoffe mit Quecksilber(II)-ionen erklärt werden müssen. Dagegen zeigt Tartrat- und in noch höherem Maße Citration eine wesentliche Verkleinerung des Potentialsprunges, die mit steigendem p_H-Wert zunimmt. Der Einfluß der Anionen Chlorid und Sulfat macht sich erst bei höheren Konzentrationen, 0,1 m und darüber, durch eine deutliche Verminderung des Sprunges bemerkbar, wobei Sulfat stärker wirksam ist als Chlorid.

3. Die Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt

Die Titration dieser zweiwertigen Schwermetallionen unter Verwendung von ÄDTA und metallspezifischen Indicatoren wurde eingehend von G. SCHWARZENBACH[14] behandelt, so daß sich hinsichtlich der allgemeinen Titrationsbedingungen nähere Ausführungen erübrigen.

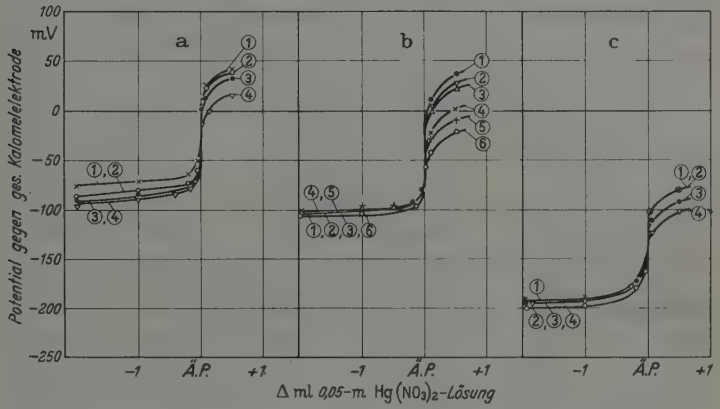

Abb. 2. Der Einfluß von Komplexbildnern auf die Form der Titrationskurve. a p_H-Wert 9,0 (Pufferkonz. 0,25 m). *1* 0,2 m Fluorid; *2* 0,2 m Triäthanolamin; *3* 0,1 m Tartrat; *4* 0,1 m Citrat; Ä.P. = Äquivalenzpunkt. b p_H-Wert 10,0 (Pufferkonz. 0,1 m). *1* 0,2 m Fluorid; *2* 0,2 m Triäthanolamin; *3* 0,1 m Tartrat; *4* 0,2 m Tartrat; *5* 0,1 m Citrat; *6* 0,2 m Citrat. c p_H-Wert 11,0 (Pufferkonz. 0,1 m). *1* 0,2 m Fluorid; *2* 0,2 m Triäthanolamin; *3* 0,1 m Tartrat; *4* 0,1 m Citrat

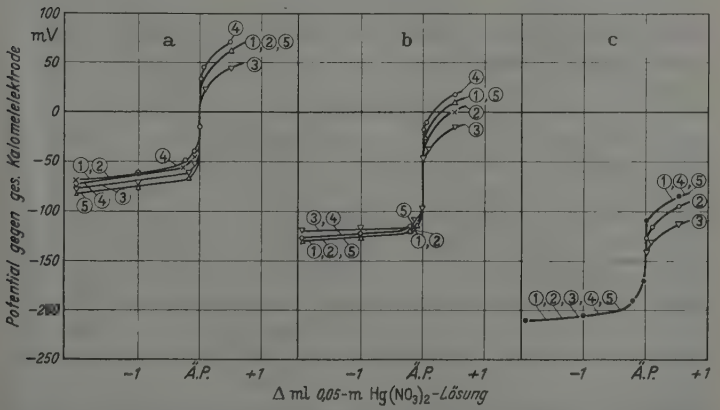

Abb. 3. Der Einfluß von Sulfat- und Chloridion auf die Form der Titrationskurve. a p_H-Wert 9,0 (Pufferkonz. 0,25 m). *1* 0,001 m SO_4^{2-}; *2* 0,01 m SO_4^{2-}; *3* 0,1 m SO_4^{2-}; *4* 0,001 m Cl^-; *5* 0,01 Cl^-; Ä. P. = Äquivalenzpunkt. b p_H-Wert 10,0 (Pufferkonz. 0,1 m). Bezeichnungen wie bei a. c p_H-Wert 11,0 (Pufferkonz. 0,1 m). Bezeichnungen wie bei a

In guter Übereinstimmung mit den Aussagen des Potential-p_H-Diagrammes[13], nach dem alle Metallionen, deren ÄDTA-Komplexe größere

Tabelle 1. *Die Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Quecksilber(II)-nitratlösung*

p_H-Wert	Puffer* ml	gegeben mg	Ion	0,01 m Na_2H_2Y ml	0,05 m $Hg(NO_3)_2$ ml	gefunden mg	Differenz in mg	Differenz in %	Vol. ml
8,0	30	10,46	Pb	15,00	1,992	10,44	— 0,02	— 0,19	50
8,0	30	20,92		15,00	0,985	20,88	— 0,04	— 0,19	60
9,0	30	10,46		15,00	1,990	10,46	± 0,00	± 0,00	50
9,0	30	20,92		15,00	0,982	20,91	— 0,01	— 0,05	60
10,0	30	10,46		15,00	1,989	10,48	+ 0,02	+ 0,19	50
10,0	30	20,92		15,00	0,978	20,95	+ 0,03	+ 0,14	60
11,0	30	10,46		15,00	1,988	10,49	+ 0,03	+ 0,29	50
11,0	30	20,92		15,00	0,980	20,93	+ 0,01	+ 0,05	60
8,0	30	3,192	Cu	15,00	2,000	3,179	— 0,013	— 0,41	50
8,0	30	6,383		15,00	0,995	6,373	— 0,010	— 0,15	60
9,0	30	3,192		15,00	1,993	3,201	+ 0,009	+ 0,28	50
9,0	30	6,383		15,00	0,992	6,382	— 0,001	— 0,02	60
10,0	30	3,192		15,00	1,995	3,194	+ 0,002	+ 0,06	50
10,0	30	6,383		15,00	0,986	6,402	+ 0,019	+ 0,30	60
11,0	30	3,192		15,00	1,995	3,194	+ 0,002	+ 0,06	50
11,0	30	6,383		15,00	0,990	6,389	+ 0,006	+ 0,09	60
8,0	30	5,620	Cd	15,00	2,007	5,581	— 0,039	— 0,69	50
9,0	30	5,620		15,00	2,002	5,609	— 0,011	— 0,20	50
9,0	30	11,240		15,00	0,995	11,269	+ 0,029	+ 0,26	60
10,0	30	5,620		15,00	2,003	5,604	— 0,016	— 0,29	50
10,0	30	11,240		15,00	1,003	11,224	— 0,016	— 0,14	60
11,0	30	11,240		15,00	0,993	11,280	+ 0,040	+ 0,36	60
8,0	30	3,295	Zn	15,00	1,997	3,279	— 0,016	— 0,49	50
9,0	30	3,295		15,00	1,997	3,279	— 0,016	— 0,49	50
9,0	30	6,590		15,00	0,990	6,571	— 0,019	— 0,29	60
10,0	30	3,295		15,00	1,990	3,302	+ 0,007	+ 0,21	50
10,0	30	6,590		15,00	0,985	6,587	— 0,003	— 0,05	60
11,0	30	6,590		15,00	0,995	6,554	— 0,036	— 0,55	60
8,0	30	2,956	Ni	15,00	1,990	2,964	+ 0,008	+ 0,27	50
9,0	30	5,912		15,00	0,985	5,913	+ 0,001	+ 0,02	60
10,0	30	2,956		15,00	1,995	2,949	— 0,007	— 0,24	50
10,0	30	5,912		15,00	0,985	5,913	+ 0,001	+ 0,02	60
11,0	30	5,912		15,00	0,978	5,934	+ 0,022	+ 0,37	60
8,0	30	2,956	Co	15,00	2,002	2,941	— 0,015	— 0,51	50
9,0	30	5,912		15,00	0,995	5,909	— 0,003	— 0,05	60
10,0	30	2,956		15,00	2,003	2,938	— 0,018	— 0,61	50
10,0	30	5,912		15,00	0,993	5,915	+ 0,003	+ 0,05	60
11,0	30	5,912		15,00	1,000	5,894	— 0,018	— 0,30	60

* Konzentration: p_H 8,0 1 m, p_H 9,0 0,25 m, p_H 10,0 und 11,0 0,1 m.

Komplexbildungskonstanten als 10^{12} besitzen, bei der Rücktitration des überschüssigen ÄDTA im Äquivalenzpunkt einen gleich großen Potentialsprung zeigen müssen, fanden auch wir mit Ausnahme geringfügiger zufälliger Potentialschwankungen gleichartiges Verhalten aller hier untersuchten Metallionen. Die in Abb. 4 gezeigten Titrationskurven erlauben die Feststellung, daß sämtliche angeführten zweiwertigen Schwermetallionen im p_H-Bereich zwischen 8,0 und 11,0 titrierbar sind. Beleganalysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

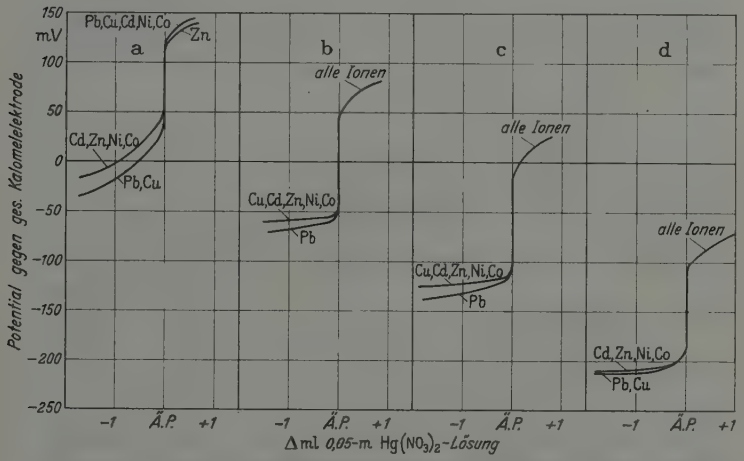

Abb. 4. Die Lage der Titrationskurve bei der Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt. a p_H-Wert 8,0 (Pufferkonz. 1,0 m). Ä.P. = Äquivalenzpunkt. b p_H-Wert 9,0 (Pufferkonz. 0,25 m). c p_H-Wert 10,0 (Pufferkonz. 0,1 m). d p_H-Wert 11,0 (Pufferkonz. 0,1 m)

4. Die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Strontium und Barium

Über die volumetrische Bestimmung der Erdalkaliionen und des Magnesiums mit metallspezifischen Indicatoren wurde in der Literatur sehr eingehend berichtet[14]. Während schon die Bestimmung eines einzelnen Ions oder der Summe mehrerer dieser Ionen oft auf namhafte Schwierigkeiten stößt, ist eine Trennung (mit Ausnahme der Calcium-Magnesiumtrennung) auf diesem Wege vollkommen unmöglich. Da aber einerseits eine Erdalkali-Bestimmungsmethode, die keine Trennung dieser Ionen gewährleistet, nur von geringem Wert ist, andererseits aber auf ÄDTA als Maßlösung nicht verzichtet werden sollte, da es universell anwendbar und daher heute in jedem Laboratorium vorhanden ist, mußte hier der Weg der potentiometrischen Titration eingeschlagen werden. Wie schon eingangs erwähnt, bietet diese Methode darüber hinaus den Vorteil, daß auf die p_H-Abhängigkeit der Reaktion mit einem Farbindicator keine

Rücksicht genommen zu werden braucht und somit der p_H-Wert in einem weiteren Bereich variiert werden kann.

Gegenüber den zweiwertigen Schwermetallkationen, deren ÄDTA-Komplexe größere Komplexbildungskonstanten besitzen, ergeben sich hier, wie Abb. 5 lehrt, wesentliche Unterschiede. Gemäß den Untersuchungen von C. N. Reilley u. W. N. Porterfield[13] ist, um die Reaktion

$$MeY^{--} + Hg^{++} \rightleftharpoons HgY^{--} + Me^{++} \qquad (1)$$

nicht ablaufen zu lassen, eine Komplexbildungskonstante des MeY^{--}-Komplexes von mindestens 10^{11} erforderlich, sofern die Rücktitration

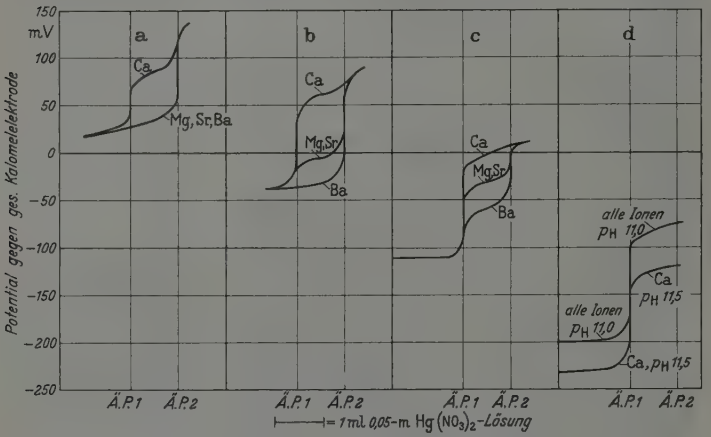

Abb. 5. Die Lage der Titrationskurve bei der Bestimmung von Calcium, Magnesium, Strontium und Barium. a p_H-Wert 8,0 (Pufferkonz. 1,0 m). b p_H-Wert 9,0 (Pufferkonz. 0,25 m). c p_H-Wert 10,0 (Pufferkonz. 0,1 m). d p_H-Wert 11,0 bzw. 11,5 (Pufferkonz. 0,1 m). Ä. P. 1 = Äquivalenzpunkt nach Rücktitration des überschüssigen ÄDTA; Ä. P. 2 = Äquivalenzpunkt nach Rücktitration des gesamten ÄDTA

bei p_H 8,0 vorgenommen werden soll. Dieser Forderung kommt der ÄDTA-Komplex des Calciums am nächsten, während Magnesium, Strontium und Barium wesentlich kleinere Komplexbildungskonstanten besitzen (vgl. Tab. 2). Daher ist die Höhe des Sprunges von der Gleichgewichtslage der Reaktion (1) abhängig. Mit zunehmendem p_H-Wert verschiebt sich dieses Gleichgewicht nach links, so daß sich die Höhe des Potentialsprunges im Äquivalenzpunkt vergrößert.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ergibt bei p_H 8,0 nur Calcium einen auswertbaren Potentialanstieg. Wie ebenfalls nach den Angaben des Potential-p_H-Diagramm[13] zu erwarten war, ist dieser Sprung im Falle der Bestimmung des Calciumions bei p_H 10,0 bereits

voll ausgebildet. Magnesium und Strontium, deren Komplexbildungskonstanten sich kaum unterscheiden, zeigen bei p_H 9,0 schon eine geringe Potentialänderung im Äquivalenzpunkt, während Barium bei diesem p_H-Wert noch nicht erfaßt werden kann. Dagegen läßt sich die gesamte ÄDTA-Menge auch in Gegenwart dieser drei Ionen bei p_H 9,0 durch einen gut ausgeprägten Potentialanstieg ermitteln. Bei p_H 10,0 bleibt die Übereinstimmung von Strontium und Magnesium erhalten, während beim Barium entsprechend seiner kleineren Komplexbildungskonstante der Titrationsendpunkt durch einen zwar auswertbaren, jedoch wesentlich kleineren Potentialsprung erkannt werden kann. Bei allen diesen Ionen ergab sich bei p_H 11,0 die gleiche Höhe der Potentialänderung wie bei den zweiwertigen Schwermetallionen. Auch diese Ergebnisse genügen vollkommen den Forderungen des von C. N. Reilley u. W. N. Porterfield[13] zitierten Potential-p_H-Diagrammes. Beleganalysen, die bei p_H 11,0 ausgeführt wurden, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Komplexbildungskonstanten der Erdalkaliionen mit Äthylendiamintetraacetat[14]

Kation	p_K
Mg	8,69
Ca	10,70
Sr	8,63
Ba	7,76

Tabelle 3. *Die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Strontium und Barium durch potentiometrische Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Quecksilber(II)-nitratlösung bei p_H 11*

Ion	gegeben mg	0,01 m Na_2H_2Y ml	0,05 m $Hg(NO_3)_2$ ml	gefunden mg	Differenz in mg	Differenz in %
Ca	2,011	15,00	2,003	1,998	— 0,013	— 0,65
	2,011	15,00	1,995	2,014	+ 0,003	+ 0,15
	4,022	15,00	0,997	4,014	— 0,008	— 0,20
	4,022	15,00	0,993	4,022	± 0,000	± 0,00
Mg	1,250	15,00	1,976	1,245	— 0,005	— 0,40
	2,500	15,00	0,942	2,502	+ 0,002	+ 0,08
Sr	4,377	15,00	1,997	4,395	+ 0,018	+ 0,41
	8,754	15,00	1,007	8,732	— 0,022	— 0,25
Ba	6,886	15,00	2,002	6,854	— 0,032	— 0,46
	13,772	15,00	0,998	13,740	— 0,032	— 0,23

Bei jeder Titration wurden 30 ml 0,1 m NH_3-NH_4NO_3-Puffer zugesetzt, das Titrationsendvolumen betrug 50—60 ml.

5. Trennungen unter Verwendung der Rücktitration des ÄDTA mit Quecksilber(II)-nitrat im p_H-Bereich von 8 bis 12

Analog der Arbeitsmethodik von R. Přibil[10] ergibt sich auch unter Benutzung der potentiometrischen Rücktitration die Möglichkeit, die dreiwertigen Kationen, besonders Eisen und Aluminium, durch Triäthanolamin zu maskieren und bei p_H 11,0 die Erdalkaliionen zu bestimmen.

Außerdem ist eine Trennung der zweiwertigen Schwermetalle von den Erdalkalien — Calcium müßte mit Fluoridion maskiert werden[11] — möglich. Die sehr wichtigen Trennungen des Calciums vom Magnesium bzw. Strontium und Barium können im p_H-Gebiet zwischen 8,0 und 8,5 ausgeführt werden, wenn man durch entsprechende Pufferkapazität auf die genaue Einhaltung des p_H-Wertes achtet. Schließlich wäre auch an eine Bestimmung des Strontiums neben Barium durch Titration bei p_H 9,0—9,2 zu denken.

Alle diese Angaben stützen sich auf die in den Abb. 2, 4 u. 5 (S. 267, 269, 270) wiedergegebenen Titrationsergebnisse. Versuche über den vollen Umfang der durchführbaren Trennungen werden weitergeführt.

6. Experimentelles

Über die Bereitung der 0,01 m ÄDTA-Lösung wurde schon eingehend berichtet[5].

Zur Herstellung der Blei-, Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Calcium-Magnesium-, Strontium- und Bariumnitratlösung wurde von Merckschen p.a. Reagentien eine Menge, die ziemlich genau einem Gehalt von 0,01 Mol Metallion entsprach, unter Zusatz von 10 ml 0,1 n Salpetersäure zu 1 l mit bidestilliertem Wasser gelöst und der genaue Titer durch Titration mit ÄDTA auf übliche Weise ermittelt.

2 m Lösungen von Ammoniumtartrat und Diammoniumhydrogencitrat, sowie 1 m Lösungen von Natriumfluorid und Triäthanolamin erhielten wir durch ungefähre Einwaage bzw. Verdünnung (Triäthanolamin) der berechneten Menge und Auffüllen zu 1 Liter mit bidestilliertem Wasser. Mit Ausnahme des Triäthanolamins (Fa. Riedel-de Haen p.a.) wurden Mercksche analysenreine Reagentien verwendet.

Die notwendigen Mengen an 1,0 m Ammoniak und 1,0 m Ammoniumnitratlösung vermischten wir unter dauernder Kontrolle des p_H-Wertes zur Herstellung der 1,0 m Pufferstammlösungen. Pufferlösungen geringerer Konzentration bereiteten wir unter Überprüfung und Regulierung des p_H-Wertes durch Verdünnung mit doppelt destilliertem Wasser. Zu allen p_H-Messungen wurde ein Beckman-p_H-Meter mit der Meßkette Glaselektrode/gesättigte Kalomelelektrode benutzt.

Um eine 0,05 m Quecksilber(II)-nitratlösung zu erhalten, lösten wir 16,8 g des chemisch reinen Salzes zu 1 Liter mit redestilliertem Wasser unter Zusatz der zur Verhinderung einer Fällung notwendigen Menge konz. Salpetersäure. Wegen einer möglichen p_H-Änderung während der Titration dürfen höchstens 1—2 ml konz. Salpetersäure zugegeben werden. Die Titerstellung führten wir komplexometrisch durch.

Für die Potentialmessung stand ein Beckman-Automatik-Titrator, Modell K, zur Verfügung. Die Titrationsanordnung bestand aus einem Magnetrührer (da alle Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, konnte auf eine Temperaturregeleinrichtung verzichtet werden), aus 100 ml-Bechergläsern mit plangeschliffenem Rand und eingepaßter Gummikappe, die auch die Halterung für den Stromschlüssel (Ammoniumnitratfüllung), die Silberamalgamelektrode und die Öffnung für die Bürette enthielt. Die Silberamalgamelektrode war durch Einkitten eines Reinsilberdrahtes in ein geeignetes Glasrohr hergestellt worden. Der Draht von 2 mm Durchmesser ragte auf der Meßseite 5 mm aus dem Glasrohr und wurde nach Abätzung der Silberoberfläche mit konz. Salpetersäure für mehrere Stunden in doppelt destilliertes Quecksilber getaucht. Die Elektrode zeigte vor ihrer Verwendung einen genügend starken Film von Quecksilber. Es empfiehlt sich, um stabile und gleichmäßige Potentialwerte zu erhalten, diesen Formierungsvorgang jeden Tag neu vorzunehmen.

7. Arbeitsvorschrift

Die in Nitrate übergeführten zweiwertigen Schwermetallionen Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt bzw. die Erdalkaliionen Calcium, Magnesium, Strontium und Barium, deren Gehalt 0,2 Millimol (das sind je nach der Größe des Atomgewichtes etwa 5—40 mg) nicht übersteigen soll, werden in 10—15 ml Wasser gelöst. Dieser Lösung setzt man einen Überschuß (10—25 ml) 0,01 m ÄDTA-Lösung und 30 ml der zu verwendenden Pufferlösung zu. Das überschüssig zugesetzte ÄDTA wird unter Verwendung einer Silberamalgamelektrode als Indicatorelektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode (Ammoniumnitratschlüssel) als Bezugselektrode mit 0,05 m oder 0,01 m Quecksilber(II)-nitratlösung bei Zimmertemperatur potentiometrisch zurücktitriert.

Wurden x ml ÄDTA-Lösung der Molarität m_1 vorgelegt und y ml Quecksilber(II)-nitratlösung der Molarität m_2 für die Rücktitration verbraucht, dann ergibt sich der Gehalt an dem gesuchten Metallion zu

$$(x \cdot m_1 - y \cdot m_2) \cdot A = \text{mg Metallion},$$

wobei A das Atomgewicht des Metalls bedeutet.

Zusammenfassung

Zur potentiometrischen Rücktitration von ÄDTA im p_H-Bereich zwischen 8 und 12 leistet Quecksilber(II)-nitrat bei Verwendung des Elektrodensystems Silberamalgam — gesättigte Kalomelelektrode gute Dienste. Die Titrationsbedingungen in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration und bei Zusatz von Komplexbildnern sowie der Einfluß störender Anionen wurden untersucht. Arbeitsvorschriften für die Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Calcium, Magnesium, Strontium und Barium konnten ausgearbeitet werden. Eine Reihe von möglichen Trennungen auf der Grundlage der gewonnenen Ergebnisse wird diskutiert.

Literatur

[1] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 56 (1948). — [2] Borsten, H., u. L. C. E. Kniphorst: De Tex **12**, 479 (1953). — [3] Brown, E. G., and T. J. Hayes: Anal. chim. Acta **9**, 6 (1953); vgl. diese Z. **143**, 211 (1954). — [4] Cheng, K. L., S. W. Melsted and R. H. Bray: Soil Sci. **75**, 37 (1953); vgl. diese Z. **141**, 54 (1954). — [5] Doppler, G., u. R. Patzak: Diese Z. **152**, 45 (1956). — [6] Flaschka, H., u. W. Franschitz: Diese Z. **144**, 421 (1955). — [7] Flaschka, H., u. R. Püschel: Diese Z. **143**, 330 (1954). — [8] Patzak, R., u. G. Doppler: Diese Z. **156**, 248 (1957). — [9] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 783 (1953); vgl. diese Z. **142**, 455 (1954). — [10] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954); **145**, 36 (1955). — [11] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 64 (1954); vgl. diese Z. **143**, 301 (1954). — [12] Přibil, R., u. Z. Roubal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1162 (1954). — [13] Reilley, C. N., u. W. N. Porterfield: Analyt. Chemistry **28**, 443 (1956); vgl. diese Z. **155**, 195 (1957). — [14] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke 1955.

Dr. R. Patzak, chemisches Laboratorium des BM. f. Inneres, Abt. 13, Wien IX., Währingerstr. 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur. L. F. Fieser und M. Fieser, *Lehrbuch der organischen Chemie.* Übersetzt und bearbeitet von Hans R. Hensel. Dritte, neubearbeitete Auflage. XX, 1268 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1957. Preis: 56,— DM.

Vorliegendes Lehrbuch der organischen Chemie vermittelt dem Chemiestudenten eine solide Grundlage der allgemeinen und theoretischen organischen Chemie und führt ihn ein in verschiedene spezielle Arbeitsgebiete, die biochemisch oder technologisch von besonderer Bedeutung sind. Der leicht verständlich behandelte Stoff ist in 40 Kapitel gegliedert, von denen die ersten die Chemie der aliphatischen Verbindungen beschreiben mit speziellen Kapiteln über Fette, Proteine, Kohlenhydrate und den Stoffwechsel. An passenden Stellen sind die rein theoretischen Kapitel über Stereochemie, Reaktionsmechanismen und Ringbildung eingefügt. Es folgen dann die Kapitel über die Chemie aromatischer Verbindungen und Heterocyclen. Die letzten Kapitel bringen eine genügend ausführliche Darstellung der Chemie der Alkaloide, der Polymeren, der Kunstfasern, der organischen Farbstoffe, der isoprenoiden und steroiden Verbindungen, der Vitamine und der wichtigsten Antibiotica. Eine recht große Anzahl Tabellen über verschiedene physikalische Daten ergänzen den Stoff. Am Ende eines jeden Kapitels findet man meist eine sorgfältig ausgewählte Literaturübersicht, welche historisches Material, Monographien, Zeitschriften und Handbücher umfaßt. Nicht zu vergessen ist eine für den Studierenden nützliche Aufgabensammlung mit Erläuterung und Lösungen am Ende des Buches. Zu begrüßen sind schließlich die als Fußnoten gebrachten Kurzbiographien bedeutender Organiker. Mit der vorliegenden Neuauflage wird insbesondere den neuesten Erkenntnissen der theoretischen Chemie (z. B. in der Stereochemie, zu begrüßen auch die einführende Betrachtung der Orbital-Theorie der Elektronen) und der Chemie der Naturstoffe Rechnung getragen. R. Fresenius

Holleman-Richter: *Lehrbuch der organischen Chemie.* 33. und 34. durchgesehene und verbesserte Auflage. XII, 568 Seiten mit 107 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1957. Preis Ganzleinen 28,— DM.

Die 31./32. Auflage des ausgezeichneten Standard-Lehrbuches der organischen Chemie[1] ist wieder sehr rasch vergriffen gewesen. Die vorliegende Neuauflage ist im wesentlichen ein Neudruck der letzten Ausgabe[1], doch sind an vielen Stellen im Text und in einem besonderen Nachtrag die Ergebnisse der neuesten Forschung berücksichtigt.

[1] Vgl. diese Z. **150**, 299 (1956).

A. McGookin: *Qualitative Organic Analysis and Scientific Method.* VII, 155 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1955. Preis 15 sh.

Das kleine Werk ist ein Leitfaden für den Anfängerkurs in der organisch-chemischen Analyse an den englischen Universitäten und Technischen Hochschulen. In den einzelnen Kapiteln werden behandelt die Ausführung der Vorprüfungen und der Spezialreaktionen, die Beobachtungen und das Eintragen der Ergebnisse, die Folgerungen, die Herstellung der zur Identifizierung geeigneten Derivate und

endlich die allgemeinen Eigenschaften der gewöhnlichen Typen von organischen Verbindungen. Das Werk, das sich auf eine mehr als 30jährige Lehrerfahrung des Verf. stützt, ist klar und einfach geschrieben. Es kann auch fortgeschrittenen Studierenden gute Dienste leisten.

N. D. Cheronis: *Micro and Semimicro Methods.* Mit Beiträgen von A. R. Ronzio und T. S. Ma. (Band VI der Sammlung „Technique of Organic Chemistry", herausgegeben von A. Weissberger.) XXIII, 628 Seiten mit 221 Abbildungen. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Preis 12,00 $.

Die für den organischen Chemiker wichtigen Mikromethoden werden von den Verff. in drei großen Abschnitten behandelt, die allgemeine Methoden, präparative Reaktionen und Analysenverfahren umfassen. Die Mikrotechnik ist in allen Fällen ausführlich beschrieben und wird an Hand vieler sehr guter Abbildungen näher erläutert. Bei den allgemeinen Methoden handelt es sich um Reinigungsoperationen organischer Verbindungen und um die Bestimmung physikalischer Konstanten [Kristallisation, Destillation, Sublimation, Extraktion usw., Bestimmung von Schmelzpunkt (mit besonderer Berücksichtigung der Koflerschen Methoden), Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung, Molekulargewicht]. Von den in der Literatur empfohlenen Apparaten sind jeweils 1—2 Apparate kritisch ausgewählt und näher beschrieben. In dem Abschnitt präparative Verfahren (Reduktion, Oxydation, Halogenation, Acylation, Esterifikation, Hydrolyse, Nitrierung, Sulfurierung, Amination, Diazotierung usw.) werden viele ausführliche Arbeitsvorschriften gebracht, die zum großen Teil von den Verff. geprüft worden sind. Ein besonderes, von A. R. Ronzio geschriebenes Kapitel behandelt die Mikrosynthesen mit Tracer-Elementen. In dem Abschnitt analytische Methoden und Reaktionen (Mikromethoden zur Charakterisierung organischer Verbindungen, Nachweis funktioneller Gruppen, Herstellung von Derivaten) befindet sich auch ein von T. S. Ma verfaßtes Kapitel über die quantitative Mikrobestimmung funktioneller Gruppen. Auf die Wiedergabe der in bewährten Büchern bereits beschriebenen Methoden der Mikroelementaranalyse und der quantitativen chromatographischen Analyse wird verzichtet. Im ganzen gibt das Werk eine ausgezeichnete, durch zahlreiche Literaturzitate ergänzte Übersicht über die organischen Mikromethoden, die so beschrieben sind, daß sie auch der in der Mikroarbeitsweise weniger Geübte durchführen kann. Mit Rücksicht auf die großen Erfahrungen der Verff. besitzt das Werk einen besonderen Wert.

N. D. Cheronis und J. B. Entrikin, *Semimicro Qualitative Organic Analysis. The Systematic Identification of Organic Compounds.* 2. Auflage. XIV, 774 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. Preis 9,00 $.

Das nun schon in zweiter vollständig umgeänderter und stark erweiterter Auflage erschienene Laboratoriumsbuch der qualitativen organischen Halbmikroanalyse ist in vier Hauptabschnitte eingeteilt. Der erste Abschnitt behandelt die Technik der Durchführung von Fraktionierungen (Kristallisation, Destillation, Sublimation, Extraktion, Chromatographie, Ionenaustausch) und der Bestimmung physikalischer Konstanten (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Lichtbrechung, Dichte, optische Drehung, Molekulargewicht). In dem zweiten Abschnitt werden die Methoden beschrieben, die zur vorläufigen Identifizierung einer unbekannten Substanz dienen (Löslichkeit, Verhalten gegenüber Indicatoren, Proben, die für mehrere funktionelle Gruppen gemeinsam sind, spezifische Proben für einzelne Klassen von Verbindungen, Auftrennung von Gemischen). Der dritte Abschnitt enthält die Verfahren zur endgültigen Charakterisierung unbekannter Substanzen durch Herstellung und Untersuchung geeigneter Derivate. Nach einer allgemeinen Besprechung der auftauchenden Probleme werden im einzelnen die Derivate der verschiedenen Stoffklassen

beschrieben. Auf mehr als 200 Seiten folgen schließlich als vierter Hauptabschnitt ausführliche Tabellen von organischen Verbindungen mit ihren Konstanten und den Konstanten ihrer Derivate, wobei meist angegeben ist, welche Derivate sich zur Identifizierung besonders eignen. Zu den Tabellen gehört ein ausführliches Stoffregister, das zusammen mit dem Register für den Text das Aufsuchen der Nachweismethoden für eine bestimmte Verbindung erleichtert. Jedes Kapitel enthält außerdem zahlreiche Literaturhinweise. In dem Buch von CHERONIS und ENTRIKIN liegt ein wertvolles Hilfs- und Nachschlagwerk vor.

J. S. FRITZ und G. S. HAMMOND, *Quantitative Organic Analysis*. XIII, 303 Seiten mit 47 Abbildungen. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Preis 6,50 $.

Das vorliegende Werk ist in erster Linie für den theoretischen Unterricht in der organischen chemischen Analyse bestimmt. Nach einer Einleitung über die Bedeutung der organischen Analyse werden an einem Beispiel, nämlich an der Bestimmung der Carbonylgruppe durch Oximierung ausführlich alle Probleme aufgezeigt, die bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung einer funktionellen Gruppe auftauchen (thermodynamische Betrachtungen, Lösungsmitteleffekte, kinetische Probleme, Katalyse, Temperatureinfluß, Nebenreaktionen, Wahl der endgültigen Analysenmethode). Die weiteren Kapitel betreffen ausgewählte Analysenmethoden allgemeiner Bedeutung (Säure-Basetitrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, indirekte Säure-Basemethoden, Oxydations-Reduktionsmethoden, Manometrische Methode, Metallionenkomplexe, Elementaranalyse, Kinetik in der Analyse, spektrophotometrische Methoden, Trennungen, physikalische und polarographische Methoden). Alle Verfahren werden ausführlich in ihren Grundlagen, verschiedenen Durchführungsmöglichkeiten, Anwendungsbereichen usw. besprochen. Ein besonderes Kapitel zeigt an Beispielen, wie neu auftauchende analytische Probleme gelöst werden können. Am Schluß der einzelnen Kapitel sind von den Studierenden zu beantwortende, mitunter recht schwierige Aufgaben zusammengestellt. Den Abschluß des Werkes bilden Arbeitsvorschriften für die Durchführung einiger ausgewählter Bestimmungsmethoden.

S. SIGGIA und H. J. STOLTEN: *An Introduction to Modern Organic Analysis*. VII, 250 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Preis 4,50 $.

Die „Einführung" ist aus Vorlesungen hervorgegangen, die einer der Verff. vor einer Reihe akademischer und industrieller Organisationen gehalten hat. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden werden vom Standpunkt des analytischen Chemikers behandelt, um ihn mit den Grundlagen, der Technik und der Auswertung besonders der mit größerem apparativem Aufwand verbundenen Verfahren vertraut zu machen. Diese Verfahren werden ja meist von Spezialisten durchgeführt, so daß es mitunter schwer ist, Wert und Bedeutung der verschiedenen Ergebnisse richtig einzuschätzen. Diesem Mangel will das Werk abhelfen. Die behandelten Verfahren sind die Elementaranalyse, die chemische Bestimmung der funktionellen Gruppen, die potentiometrische Titration, die Absorptionsspektroskopie (einschließlich UV- und IR-Spektrometrie), die Bestimmung des Gefrierpunkts, die polarographische Analyse, die amperometrischen Titrationen, die Röntgenstrahlenstreuung, die Lichtbrechungszahl, ferner Trennungsmethoden (Destillation, Extraktion, chromatographische Adsorption, Ionenaustausch, andere Verfahren) und spezielle Methoden (Mikroskopie, Massenspektrometrie, Ramanspektroskopie, Polarimetrie). Am Schluß der einzelnen Kapitel wird die Kenntnis der Probleme nochmals an Hand von Aufgaben vertieft. Ein besonderes Kapitel dient dazu, an bestimmten Beispielen den Wert der Zusammenarbeit der verschiedenen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden zu zeigen. Das Werk kann bestens empfohlen werden.

K. G. Stone, *Determination of Organic Compounds.* V, 233 Seiten. McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York, London 1956. Preis 37 sh, 6 d.

Das vorliegende Buch ist ein Leitfaden für das Praktikum der quantitativen organischen Analyse für Fortgeschrittene. Um den Studierenden einen guten Überblick über die in Frage kommenden Verfahren zu geben, hat der Verf. einige funktionelle Gruppen ausgewählt, für die er möglichst verschiedenartige Bestimmungsmethoden in ihren Grundlagen und in der Durchführung beschreibt. Es sind gravimetrische, titrimetrische, gasometrische, colorimetrische und andere Verfahren, nach Möglichkeit von allgemeiner Bedeutung. Die in Betracht gezogenen Stoffe (funktionelle Gruppen) sind Wasser, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Säurederivate, Phenole, Nitroverbindungen, Amine und Aminsalze, schwefelhaltige Verbindungen und einige funktionelle Gruppen mit besonderen Bestimmungsmethoden. Das Buch von Stone wird Leitern einschlägiger Praktika an hiesigen Hochschulen sicher wertvolle Anregungen geben können.

A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry* (Band I der Sammlung A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry). 2., vollständig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 3. Teil. XI, Seiten 2097—2530 mit 121 Abbildungen. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Preis 8,50 $.

Der vorliegende 3. Teil bildet den Abschluß des großangelegten, von A. Weissberger herausgegebenen und von vielen Mitarbeitern geschriebenen Werkes über die physikalischen Methoden in der organischen Chemie. Die beiden vorhergehenden Teile sind in 2. Auflage mit je über 1000 Seiten (Preis je 14,50 $) im Jahre 1949 erschienen. Der 1. Teil enthält unter anderem die Methoden der Temperaturmessung und -kontrolle, die Bestimmungsmethoden von Schmelz- und Siedetemperatur, Dampfdruck, Löslichkeit, Viscosität, Oberflächenspannung, osmotischem Druck, Diffusion, Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge, Calorimetrie, Mikroskopie, Bestimmung der Kristallform, kristallchemische Analyse. Im 2. Teil findet man unter anderem Abschnitte über Röntgenstrahlen- und Elektronenstrahlenbeugung, Refraktometrie, Spektroskopie, Spektrophotometrie, Colorimetrie, photometrische Analyse, Fluorimetrie, Turbidimetrie, Polarimetrie, Konduktometrie, Elektrophorese, Potentiometrie, Polarographie, Massenspektrometrie, Bestimmung des Dipolmoments, der magnetischen Suszeptibilität und der Radioaktivität. Im 3. Teil werden verschiedene Abschnitte aus den vorhergehenden Teilen ergänzt und auf den jetzigen Stand gebracht. Andere Abschnitte, z. B. die über Elektronenmikroskopie, Mikrospektroskopie, Radiofrequenzspektroskopie, Neutronenbeugung sind neu geschrieben. Wie aus dem Inhaltsverzeichnis hervorgeht, ist das Werk von Weissberger für den analytischen Chemiker von besonderem Interesse.

H. H. Hatt, T. Pearcey und A. Z. Szumer: *Anti-Composition Tables for Carbon Compounds (CH, CHO, CHS & CHOS). Compiled for the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization Australia.* 191 Seiten. Cambridge University Press 1955. Preis 21 sh.

Das Tabellenwerk ist ein Gegenstück zu den bekannten Prozenttabellen organischer Verbindungen von M. Richter bzw. H. Gysel[1]. Während bei diesen die zu den verschiedenen Formeln der Verbindungen gehörenden Prozentgehalte der Bestandteile abgelesen werden können, sind aus den Antitabellen umgekehrt die möglichen Summenformeln zu entnehmen, die den bei der Analyse erhaltenen Prozentgehalten der Bestandteile entsprechen. Dadurch wird unter Umständen viel Rechnung erspart, denn es sind ja z. B. für eine aus C, H und O bestehende Verbindung mit der Zusammensetzung 48,0 ± 0,3% C und 8,0 ± 0,3% H 52 verschiedene empirische Formeln mit 50 oder weniger C-Atomen möglich (deren

Zahl sich allerdings bei Kenntnis des Molekulargewichtes vermindert). Das Tabellenwerk umfaßt die Verbindungen, die aus C und H, C, H und O; C, H und S sowie aus C, H, O und S bestehen. Berücksichtigt sind die empirischen Formeln mit bis zu 50 C-Atomen im Molekül. Eine Erweiterung des Werkes auf die N-haltigen Verbindungen ist in Aussicht gestellt.

[1] Vgl. diese Z. **143**, 314 (1954). A. KURTENACKER

J. A. RIDDICK und E. E. TOOPS, jr., *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* (Band VII der Sammlung A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry). Zweite, vollständig neu bearbeitete Auflage. VII, 552 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Preis 8,50 $.

Die 1. Auflage des vorliegenden Werkes ist von A. WEISSBERGER und E. S. PROSKAUER[1] geschrieben worden. In der 2. Auflage sind 254 nicht wäßrige Lösungsmittel erfaßt, die heute für organisch-chemische Arbeiten Bedeutung haben. Für diese sind im 1. Kapitel außer ihrer Gruppenzugehörigkeit und dem wissenschaftlichen Namen auch Synonyma, teilweise auch Handelsbezeichnungen angegeben. Den Hauptinhalt des Werkes bilden umfangreiche Tabellen (235 Seiten) mit zahlreichen physikalischen Eigenschaften der Stoffe, Angaben über die Reinheitskriterien, über die Methoden der Trocknung (hier auch kurze Hinweise auf die Methoden der analytischen Wasserbestimmung) sowie ausführliche Beschreibungen (180 Seiten) der Methoden zur Darstellung und Reinigung der Lösungsmittel (mit Angaben über die Giftigkeit und gegebenenfalls Brennbarkeit). Den Abschluß des Textteiles bildet die sorgfältige Literaturzusammenstellung, die außer den Titeln zahlreicher einschlägiger Bücher und Nachschlagwerke 2147 Hinweise auf Originalarbeiten in Zeitschriften enthält. Mit seiner Fülle von Einzelangaben kann das Werk eine wertvolle Hilfe bei organisch-chemischen Arbeiten bilden.

[1] Vgl. diese Z. **103**, 121 (1935). W. GOTTWALD

1. Elementaranalyse

Durchführung der organischen Halbmikroelementaranalyse in einer makroanalytischen Apparatur. A. I. ADIBEK-MELIKJAN und R. S. SARKISJAN[1] zeigen, daß man in Ermangelung einer Mikroapparatur auch mit der Makroaufstellung sehr gute Ergebnisse bei der Elementaranalyse erzielen kann. Nach der Methode von M. O. KORŠUN läßt man das Verbrennungsquarzrohr dabei ungefüllt, das Platinschiffchen wird durch ein Quarzbecherchen (88×8 mm) ersetzt, als Absorptionsgefäße für CO_2 und H_2O werden offene Absorptionsröhrchen von PREGL, gefüllt mit Anhydron und Ascarit angeschlossen, und von den beiden Röhrenöfen wird der kürzere durch einen Brenner ersetzt, mit dem die Pyrolyse durch Erhitzen auf 950° C im Sauerstoffüberschuß mit einer optimalen Durchlaßgeschwindigkeit von 38—45 ml/min durchgeführt wird. Bei einer Einwaage von 30—50 mg (auf Zehntel Milligramme genau gewogen) dauert eine volle Verbrennung (einschließlich des Austreibens) 25—40 min.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 265—267 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. Armen. SSR, Erevan. A. v. WILPERT

Über die statistische Bewertung der Methoden der organischen Mikroelementaranalyse berichten M. VEČEŘA und D. ŠNOBL[1] ausführlich. Die statistische Untersuchung bezieht sich auf die C- und H-Bestimmung nach J. KÖRBL[2], die N-Bestimmung nach W. ZIMMERMANN[3], die S-Bestimmung nach M. VEČEŘA[4] und nach W. ZIMMERMANN[5] sowie auf die Cl-Bestimmung nach M. VEČEŘA und J. BULUŠEK[6]. Jede der Methoden hat in einzelnen Teiloperationen absolute Fehler, die sich aber in einem beträchtlichen Maße kompensieren. Die Bestimmungen von Wasserstoff

und Stickstoff weisen große systematische Fehler auf, die jedoch ebenfalls durch geeignete Maßnahmen erniedrigt werden können. Die bisherigen Angaben über die Zuverlässigkeitsgrenzen der Methoden (gewöhnlich $\pm 0{,}3\%$) sind etwas zu eng gezogen. Die Statistik ermöglicht nicht nur passende Korrekturen, sondern auch die Aufdeckung und damit die Herabsetzung der systematischen Fehler der einzelnen Teiloperationen. Die Überprüfung dieser Einzeloperationen halten die Verff. für nützlicher als die weitere Vermehrung der vorhandenen Methoden durch kleine, oft unbegründete Modifikationen. Viele weitere Einzelheiten mögen in der Originalarbeit nachgelesen werden.

[1] Chem. Listy **51**, 1482 –1492 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Vgl. diese Z. **150**, 299 (1956); **153**, 282 (1956); **157**, 34 (1957). — [3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 42 (1943). — [4] Chem. Listy **48**, 613 (1954); **50**, 308 (1956); vgl. diese Z. **145**, 357 (1955); **155**, 288 (1957). — [5] Vgl. diese Z. **131**, 59 (1950); **132**, 300 (1951); **143**, 366 (1954); siehe auch M. Večeřa und A. Špěvák: Chem. Listy **50**, 765 (1956); vgl. diese Z. **156**, 147 (1957). — [6] Chem. Listy **51**, 1475 (1957); vgl. diese Z. **161**, 284 (1958). A. Kurtenacker

Für die jodometrische Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung gibt J. Unterzaucher[1] in Ergänzung früherer Mitteilungen[2] nochmals eine ausführliche Beschreibung. Aus dieser sei folgendes angeführt: Die erzielbare Genauigkeit ist wesentlich größer als bei der üblichen gravimetrischen C-H-Bestimmung; die Fehlergrenzen betragen bei Milligrammeinwaagen $\pm$ 0,1% C absol. und $\pm$ 0,04% H. In der Praxis weichen die H-Werte meist nicht mehr als 0,01—0,02% von der Theorie ab. Die hohe Genauigkeit ermöglicht weiterhin, unmittelbar aus den Titrationswerten das Atomverhältnis von C : H zu berechnen. Besonders vorteilhaft ist, daß die Titrationsvolumina allein genügen, so daß man ohne Waage und ohne Kenntnis des Thiosulfattiters auskommt. — Die *Apparatur* (Abb. 1, S. 280) besteht aus den Reinigungsanlagen für Luft (I) und Stickstoff (II), aus der Verbrennungsapparatur (III), aus einer Kühlvorrichtung zum Ausfrieren des Wassers einschl. Ofen zu dessen Austreibung (IV) und aus einer Sauerstoffapparatur (V). Füllung und Abmessungen des Verbrennungsrohres (III), sind aus Abb. 2 (S. 280) zu entnehmen. Der Rohrteil (IV) (vgl. auch Abb. 2) zum Ausfrieren des Wassers enthält 4 hintereinanderliegende Quarzstäbe, deren Enden nockenförmig erweitert sind. Zur Kühlung wird ein Kupferbügel von 60 mm Breite aufgesetzt, der in ein Dewargefäß mit Trockeneis-Aceton taucht. Zum späteren Entfernen des kondensierten Wassers dient ein aufklappbarer Ofen von 500° C. Der Kohlekontaktofen und die restliche Sauerstoffapparatur (V) sind schon mehrfach beschrieben[3]. Vor Durchführung der Analyse wird die Apparatur zunächst kalt mit Stickstoff ausgespült. Dann heizt man II auf 500° C auf und spült das Verbrennungsrohr unter Anheizen der Öfen (III) über die Hähne 3, 5 und 6 von rückwärts aus. Das hierbei in Erscheinung tretende Wasser wird vermittels des beweglichen Brenners zur linken Seite der Apparatur hinausgetrieben. Nun glüht man die Kupferschicht unter Durchleiten von N_2 ~ 2—3 Std bei 700° C aus. Das entweichende Wasser sowie gegebenenfalls Wasserstoff läßt man beim Auslaßhahn 5 austreten. Gleichzeitig heizt man den Kohlekontaktofen V auf 1120° C auf. Hierauf wird der Ofen zum Erhitzen der Anhydrojodsäure sowie die Luftreinigungsanlage angeschaltet. Nun spült man das Verbrennungsrohr mit Luft (Hahn 3 → 5) und anschließend die gesamte Apparatur mit Stickstoff aus und kontrolliert auf Blindwertfreiheit. — *Durchführung der Analyse.* Man kühlt das Wasserkondensationsröhrchen 10 min lang, bringt die Substanzprobe in das Verbrennungsrohr, schaltet auf Luft um (4 ml/min) und verbrennt wie üblich im Luftstrom 20 min lang. Das Nachspülen erfolgt mit Stickstoff (10 ml/min). Nach

15 min nimmt man das C-Absorptionsröhrchen, das mit Lauge beschickt ist und in dem die dem Kohlenstoff äquivalenten Jodmengen aufgefangen worden sind, ab und setzt das H-Absorptionsröhrchen an. Zur Wasserstoffbestimmung entfernt man die Kühlvorrichtung und schiebt den zur Austreibung des Wassers bestimmten Ofen darüber. Nach 20 min wird das H-Absorptionsröhrchen abgenommen. Die beiden Absorptionsröhrchen werden jedes für sich in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben entleert. Man setzt 10 ml Brom-Eisessig-Kaliumacetatlösung (100 g Kaliumacetat,

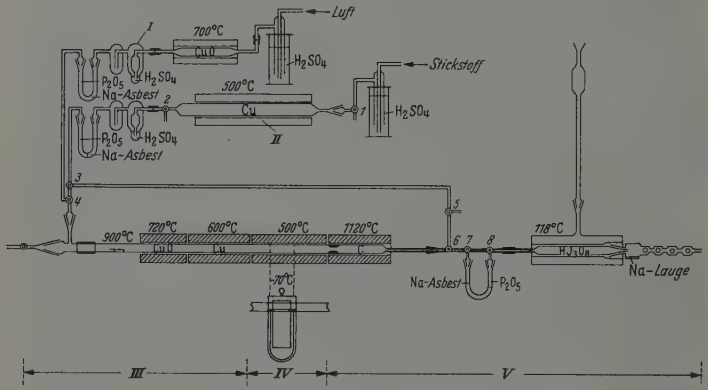

Abb. 1. Apparatur zur jodometrischen Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung nach UNTERZAUCHER

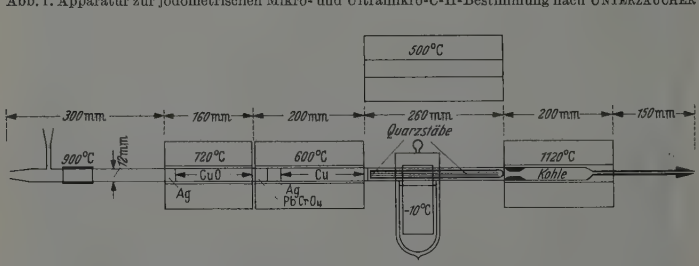

Abb. 2. Reaktionsrohr, Abmessungen, Beschickung und Beheizung der Apparatur nach UNTERZAUCHER

gelöst in 1000 ml Eisessig von 60°C, nach dem Erkalten mit 4 ml Brom versetzt) zu und zerstört den Bromüberschuß mit Ameisensäure. Sodann verdünnt man bei der C-Bestimmung auf 150 ml, bei der H-Bestimmung auf 120 ml, fügt 2 ml 20%ige Schwefelsäure und Kaliumjodid (600 mg für C, 300 mg für H) hinzu und titriert mit 0,02n Thiosulfatlösung. Die Dauer der Analyse beträgt 75 min.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 448—468. Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen. — [2] UNTERZAUCHER, J.: Chem. Ing. Techn. **22**, 39 (1950); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); vgl. diese Z. **132**, 291 (1951); **136**, 217/218 (1952). — [3] UNTERZAUCHER, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Analyst **77**, 584 (1952); Bull. Soc. chim. France **1953**, C. 71; Mikrochim. Acta **1956**, 822; vgl. diese Z. **136**, 217 (1952); **142**, 305 (1954); **153**, 289 (1956). G. KAINZ

Über die Anwendung von Kobalt(II, III)-oxyd als Verbrennungskatalysator bei der organischen Elementaranalyse berichten L. Synek und M. Večeřa[1]. Der Katalysator, dessen gute Eignung für die Zwecke der Elementaranalyse bekannt ist[2], wird von den Verff. hergestellt, indem sie zu 15 g Asbest 10 g krist. Kobaltnitrat, 50 ml Wasser und 5 Tropfen Ammoniak geben, zur Trockne verdampfen und bei etwa 500° C glühen. Der Katalysator verbrennt in kurzer Schicht bei etwa 600° C die meisten, auch die schwer verbrennlichen Substanzen vollständig (wie an einigen Beispielen gezeigt wird). Halogene und Schwefel beeinträchtigen die katalytische Wirksamkeit nicht, so daß eine Füllung für viele Verbrennungen ausreicht.

[1] Chem. Listy **51**, 1551—1552 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Kurtenacker, A.: diese Z. **50**, 552 (1911).

A. Kurtenacker

Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Silicium und Schwefel in schwefelhaltigen siliciumorganischen Verbindungen. Da sich bei der Verbrennung dieser Verbindungen etwas Siliciumcarbid bildet, empfehlen V. A. Klimova und Je. G. Bereznickaja[1] die Zersetzung solcher Verbindungen unter Zusatz von Chromoxyd auf Asbest durchzuführen. Das Verfahren ist bereits beschrieben worden[2]. Das Cr_2O_3 hält die S-Oxyde nicht zurück, die nach M. O. Koršun und H. C. Ševeleva[3] mit auf 700° C erhitztem Ag im Sonderapparat bestimmt werden. Das feindisperse SiO_2 bleibt quantitativ im Schiffchen; Stickstoff stört nicht. Alle Elemente werden auf $\pm 0{,}3\,\%$ genau bestimmt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 424—425 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zelinsky-Inst. f. organ. Chem., Moskau. — [2] Klimova, V. A., M. O. Koršun und Je. G. Bereznickaja: Ž. anal. Chim. **11**, 223, 292 (1956); vgl. diese Z. **155**, 291, 431 (1957). — [3] Ž. anal. Chim. **7**, 104 (1952); vgl. diese Z. **140**, 297 (1953).

A. v. Wilpert

Um Aminostickstoff in gefärbten Lösungen colorimetrisch zu bestimmen, schütteln C. E. Weill und A. Bedekian[1] die Lösung mit einer Suspension von Kupferphosphat, führen das komplex in Lösung gegangene Kupfer in Kupferdiäthyldithiocarbaminat über, welches mit Amylacetat extrahiert wird. Die Kupferkonzentration wird dann mit einem Beckman DU-Spektrophotometer ermittelt. — *Ausführung.* Zur Probe mit etwa 0,1 mMol Aminosäuren gibt man 10 ml der Kupferphosphatsuspension (siehe unten), verdünnt im Meßkolben auf 25 ml, läßt unter gelegentlichem Umschütteln 1 Std stehen und filtriert oder zentrifugiert dann. Einen aliquoten Teil der klaren Lösung mit 10—25 μg Kupfer versetzt man unter jedesmaligem Schütteln mit 1 ml einer Lösung, die in 500 ml 75 g Citronensäure und 50 ml konz. Salzsäure enthält, ferner mit 2 ml 5 n Ammoniak und 1 ml einer 1%igen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Die Lösung extrahiert man mit einem Gemisch aus 10 ml Amylacetat und 5 ml Methanol, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und mißt die Farbintensität bei 435 mμ. Im Bereich von 8—28 μg Kupfer gilt das Beersche Gesetz. — Zur Darstellung der *Kupferphosphatsuspension* gibt man zu 40 ml einer Lösung von 68,5 g $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ im Liter 20 ml einer $CuCl_2$-Lösung (28 g/l), zentrifugiert 5 min, wäscht den Niederschlag unter Zentrifugieren zweimal mit einer filtrierten Lösung von 40,3 g $Na_2B_4O_7$ in 4 Liter (p_H 9,1—9,2), suspendiert den Niederschlag in 100 ml der Boraxlösung und fügt noch 6 g NaCl hinzu. Die im Kühlschrank aufbewahrte Suspension ist 5 Tage haltbar.

[1] Microchemical J. **1**, 89—91 (1957). Rutgers Univ., Newark, N.J. (USA).

G. Denk

Phosphor, Antimon. *Zur Mikrobestimmung von Phosphor* empfehlen M. Jurečeк und J. Jeník[1] in Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren der Arsenbestimmung[2] die Zersetzung der organischen Substanz durch Glühen mit Magnesiumpulver. Das entstandene Magnesiumphosphid wird durch Säure zerlegt; der Phosphorwasserstoff wird in der Vorlage mit Brom zu Phosphorsäure oxydiert, die in Form des gelben Phosphormolybdates mit Äthylacetat ausgeschüttelt und dann photometriert wird. Silicomolybdänsäure verbleibt in der wäßrigen Phase und stört daher die Phosphorbestimmung nicht[3]. (Silicomolybdänsäure bildet sich stets, weil beim Glühen mit Mg-Pulver im Glasrohr Mg-Silicid entsteht, aus dem mit Säure Silane entweichen, die in der Vorlage zu Kieselsäure oxydiert werden.) Die Phosphorbestimmung wird auch nicht durch einen Gehalt der organischen Substanz an N, S oder Halogen beeinträchtigt. Die Fehler der P-Bestimmung übersteigen nicht $\pm 0{,}4\,\%$. Bei Serienuntersuchungen erfordert eine Analyse 90—100 min. — *Ausführung.* Die Einwaage von 1,0—2,5 mg Probe wird wie bei der As-Bestimmung[2] mit Mg-Pulver behandelt. Statt das Glasröhrchen nach dem Glühen zu zerschneiden[2], was mitunter Schwierigkeiten macht, empfehlen die Verff. jetzt, das noch fast glühende Rohr mit Wasser zu besprühen. Dabei springt das Glas, aber hält noch zusammen, das Wasser verdampft. Man wirft das Glas in den trockenen Entwicklungskolben, wobei es in viele kleine Stückchen zerfällt. Nach Beschicken der Vorlage mit 5 ml frisch gesättigtem Bromwasser treibt man die Luft aus der Apparatur mit einem inerten Gas aus, stellt dessen Strömungsgeschwindigkeit auf 1 Blase/sec ein und führt die Zersetzung durch, indem man nacheinander 5 ml Wasser, 5 ml Schwefelsäure (1:200) und 5 ml 2 n Schwefelsäure in den Kolben fließen läßt. Der Gasstrom soll dabei die Geschwindigkeit von 1 Blase/sec nie wesentlich überschreiten; die Zufuhr von inertem Gas wird, wenn nötig, abgestellt. Nach Übertreiben des Restes an Zersetzungsgasen in die Vorlage kocht man das Brom aus, versetzt die etwa 40 ml betragende Flüssigkeit im Scheidetrichter mit 2 ml 1 n Schwefelsäure und 5 ml Molybdänsäurelösung (100 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung + 100 ml 10 n Schwefelsäure) und schüttelt mit 50 ml Äthylacetat 5 min lang kräftig. Die organische Phase wird mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt. Die Messung bei 420 mμ erfolgt, wenn nach etwa $\frac{1}{3}$ Std die anfangs entstandene grünliche Färbung in reines Gelb übergegangen ist. Die Eichkurve wird mit $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung angefertigt (1 ml $\simeq$ 20 μg P).

[1] Chem. Listy **51**, 1312—1315 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule, Pardubice (ČSR). — [2] Jurečeк, M., und J. Jeník: Chem. Listy **48**, 1771 (1954); **49**, 264 (1955); **50**, 84 (1956); vgl. diese Z. **148**, 289 (1955/56); **155**, 290 (1957). — [3] Stoll, K.: diese Z. **112**, 81 (1938). A. Kurtenacker

Die Mikrobestimmung von Antimon in organischen Substanzen führt J. Jeník[1] durch, indem er die Probe ebenso wie bei der Bestimmung von Phosphor[2] durch Glühen mit Magnesiumpulver mineralisiert (hier muß aber auf höhere Temperatur, nämlich auf mindestens 900° C erhitzt werden). Aus dem entstandenen Magnesiumantimonid wird das Antimon mit Säure als Antimonwasserstoff entwickelt, den man in der Vorlage in Hexachlorantimonsäure überführt. Die Endbestimmung erfolgt photometrisch in Form der blauen Verbindung mit Kristallviolett, die in Toluol ausgeschüttelt wird. Das Absorptionsmaximum der blauen Lösung liegt bei etwa 610 mμ, die Verbindung ist vermutlich das Hexamethylpararosanilinsalz der Hexachlorantimonsäure. Die Analysenfehler betragen etwa $\pm 0{,}4\,\%$. Bei Serienuntersuchungen dauert eine Bestimmung etwa 35 min. Stickstoff, Halogene, Phosphor und Arsen stören die Sb-Bestimmung nicht. — *Ausführung.* 1,0 bis 1,5 mg Probe werden 6—7 min mit Magnesiumpulver erhitzt[2], und zwar in der letzten Minute über der vollen Flamme des Mékerbrenners. Die

Entwicklung von Antimonwasserstoff geschieht wie bei der P-Bestimmung[2]. Die Vorlage enthält 10 ml einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 250 ml 6 n Salzsäure. Zersetzt wird im Entwicklungskolben durch Zugabe von 10 ml Wasser, dem 40%ige Schwefelsäure allmählich derart zugegeben wird, daß die Gasentwicklung 1 bis 2 Blasen/sec nicht übersteigt. Wenn sich die Absorptionslösung in der Vorlage entfärbt, werden 5 ml frischer Lösung zugefügt. Das ist gewöhnlich 2—3mal zu wiederholen. Man verdünnt mit Wasser auf 80 ml, fügt 10 ml gesätt. Harnstofflösung zu, schüttelt bis zum Aufhören der N_2-Entwicklung, versetzt mit 20 Tropfen 2%iger wäßriger Kristallviolettlösung und 30 ml Toluol und schüttelt 1 min. Das Ausschütteln wird mit 15 ml Toluol wiederholt, man vereinigt die organischen Phasen, füllt mit Äthanol zur Marke (100 ml) auf und mißt bei 610 mμ. Zur Herstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 1,1970 g Sb_2O_3 in 1 l 6 n Salzsäure, die zum Gebrauch mit 6 n Salzsäure auf das 50fache verdünnt wird (1 ml = 0,02 mg Sb). Im Bereich 0 bis 500 μg Sb ist die Eichkurve eine Gerade. Der Blindversuch wird mit 5 mg Saccharose ausgeführt.

[1] Chem. Listy **51**, 1316—1319 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule, Pardubice (ČSR). — [2] Vgl. das vorstehende Referat. A. Kurtenacker

Schwefel. M. Večeřa und D. Šnobl[1] haben Versuche angestellt, um den Mechanismus der Absorption der Schwefeloxyde durch metallisches Silber aufzuklären. Von dieser Absorption wird unter anderem bei der Methode der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen nach M. Večeřa[2] Gebrauch gemacht, bei der schließlich das entstandene Silbersulfat in Wasser gelöst und in der Lösung bestimmt wird. Die Verff. stellen fest, daß auf der Oberfläche von metallischem Silber in Sauerstoffatmosphäre neben Sauerstoffatomen auch Sauerstoffionen (Ag_2O) selbst bei Temperaturen über 300°C existieren, also oberhalb der makroskopisch gemessenen Zersetzungstemperatur des Silberoxyds bei Atmosphärendruck. Dieser atomare und ionisierte Sauerstoff bewirkt eine glatte Oxydation des in den Verbrennungsgasen vorhandenen Schwefeldioxyds zu Sulfat, das als Silbersulfat gefunden wird. Eine beträchtliche Tiefenwirkung wird dadurch erreicht, daß der Diffusionskoeffizient der Silberionen bei Temperaturen über 430°C sprunghaft ansteigt, und daß die Silberionen leicht durch das heiße Ag_2SO_4 an die Oberfläche diffundieren können. Auf Grund der theoretischen Überlegungen werden folgende optimalen Bedingungen für die Durchführung der Schwefelabsorption empfohlen: Absorptionstemperatur 450°C, Silberoberfläche 2,3 dm^2, Verbrennungsgeschwindigkeit 20 min bei einem Sauerstoffdurchsatz von 10—20 ml in der Minute. Der kleine systematische Fehler des Verfahrens läßt sich beseitigen und die Streuung der Ergebnisse verringern, wenn der Faktor der Titrationslösung durch Verbrennen von Standardstoffen bestimmt wird und die Probeneinwaage je nach Schwefelgehalt derart vorgenommen wird, daß die Gesamtmenge S ungefähr der Schwefelmenge der Standardprobe entspricht.

[1] Chem. Listy **50**, 1941—1947 (1956) [Tschechisch]. Forch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Večeřa, M.: Chem. Listy **48**, 613 (1954); **50**, 308 (1956); Mikrochim. Acta **1955**, 88; vgl. diese Z. **145**, 357 (1955); **149**, 300 (1956); **155**, 288 (1957). O. Pollak v. Emhofen

Die Chlorbestimmung in organischen Substanzen mit hohem Chlorgehalt nach dem Halbmikroverfahren von R. Belcher und A. L. Godbert[1] gibt nach Versuchen von J. Estevan und J. Serra[2] in der Originalausführung unbrauchbare, zu niedrige Resultate. Das Bestimmungsverfahren besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz im Sauerstoffstrom verbrennt, die entweichenden Gase über erhitztes Bariumcarbonat streichen läßt und darin schließlich das Chlorion

mit $AgNO_3$-Lösung bei Gegenwart von Dichlorfluorescein als Indicator titriert. Nach der Feststellung von Estevan und Serra[2] verbrennt ein Teil der hochchlorierten Substanzen unvollständig, außerdem passiert etwas chlorhaltiges Gas das $BaCO_3$-Schiffchen, ohne absorbiert zu werden. Eingehende Versuche, bei welchen alle Einzelheiten des Verfahrens überprüft worden sind, haben ergeben, daß selbst bei Chlorgehalten von 55,6—77,1% Cl unter folgenden optimalen Bedingungen auf wenige Zehntel Prozente stimmende Resultate erhalten werden: Die Verbrennungstemperatur soll 980—1000°C betragen, das $BaCO_3$ ist auf 650°C zu erhitzen, der bewegliche Ofen soll eine Temperatur von 750° C besitzen, der Sauerstoff soll mit der Geschwindigkeit 6—7 ml/min durch die Apparatur strömen. Die Verbrennungsdauer beträgt dann 30 min; davon entfallen 20 min auf die eigentliche Verbrennung, 10 min auf das Austreiben der Verbrennungsgase.

[1] Semimicro Quantitative Organic Analysis, 2. Aufl., S. 119. Longmans, Green and Co., 1954. — [2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 233 236 (1957). Inst. „Alonso Barba", Univ. Barcelona (Spanien). Irmgard Pfitzer

Bestimmung von Chlor und Brom. M. Večeřa und J. Bulušek[1] empfehlen ein für niedrige und hohe Halogengehalte anwendbares Mikroverfahren zur Chlor- und Brombestimmung, das eine Abänderung der Verbrennungsmethode nach W. Grote und H. Krekeler[2] ist. Das Verfahren steht an Genauigkeit und Geschwindigkeit der Ausführung den Mikromethoden von W. Schöniger[3] sowie G. Kainz und A. Resch[4] nicht nach und hat gegenüber diesen Methoden noch gewisse Vorteile. — *Ausführung.* Das Quarz-Verbrennungsrohr (9 mm inn. Durchmesser, 580 mm Länge) enthält 2 poröse Quarzplatten[5]; das U-förmige Absorptionsgefäß ist mit einer dünnen Glasfritte versehen und zu $^2/_3$ mit Glaskugeln gefüllt. Die Verbrennung kann automatisch geregelt werden. Man wägt in das Platinschiffchen 1—5 mg Probe ein (für die Brombestimmung 4—7 mg), gibt, falls Alkalimetalle zugegen sind, die 10fache Menge Vanadinsäure zu, beschickt das Absorptionsgefäß mit 5 ml 5%iger H_2O_2-Lösung, erhitzt den Verbrennungsteil des Rohres auf 750°C (oft genügen auch 700°C) und verbrennt in üblicher Weise im O_2-Strom (30 ml/min). Die Verbrennung dauert 5—15 min. Der Inhalt der Vorlage wird dann 1 min gekocht. Die anschließende Chlorbestimmung erfolgt durch alkalimetrische Titration nach F. Vieböck in der Ausführung von W. Schöniger[3], die Brombestimmung durch argentometrische Titration unter Verwendung von Brillantgelb als Indicator nach J. Bognár und J. Vereskői[6], am besten in neutraler Lösung. Flüssige Proben werden in Capillaren eingewogen, in denen sich Ammoniumnitrat befindet.

[1] Chem. Listy **51**, 1475—1481 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934). — [3] Mikrochim. Acta **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 1 (1952); vgl. diese Z. **138**, 285 (1953). — [5] Večeřa, M: Chem. Listy **50**, 308 (1956); vgl. diese Z. **155**, 288 (1957). — [6] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 197 (1954); vgl. diese Z. **145**, 229 (1955).

A. Kurtenacker

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die direkte Titration von Olefinen in Anwesenheit von Quecksilber(II)-chlorid als Katalysator mit elektrolytisch erzeugtem Brom und spektrophotometrischer Endpunktsanzeige beschreiben J. W. Miller und D. D. DeFord[1]. Bromzahlen von 13 verschiedenen Olefinen konnten bei Probemengen zwischen 3,4—11 mg mit einer Genauigkeit von besser als 2% ermittelt werden. Diese Methode hat gegenüber jenen, die einen Bromüberschuß bei längerer Einwirkung verwenden, den Vorteil, daß störende Substitutionsreaktionen praktisch ausgeschlossen werden. —

Apparatur. Sämtliche Messungen werden mit einem registrierenden Cary-Spektrophotometer Modell 11 ausgeführt. Ein modifizierter Titrationsgefäßhalter gestattet die Verwendung von 100 ml-Bechergläsern. Lichtdicht verschließbare Bohrungen im Deckel des Meßzellengehäuses ermöglichen das Einführen von Probe, Rührer und Elektroden (Generatoranode: 1,0 × 1,4 cm Pt-Blech; Pt-Drahtkathode). Als konstante Stromquelle dient ein Kay-Lab-Meter-Calibrator, Modell Nr. M 10 A 10.— *Ausführung.* 15 20 min vor der Titration schaltet man Spektrophotometer und konstante Stromquelle ein. Man gibt 95 ml Generatorelektrolyt (646 ml Eisessig, 256 ml Methanol, 16 ml konz. wäßrige Salzsäure und 30 ml 40% ige wäßrige Kaliumjodidlösung), 8 ml 15% ige Quecksilber(II)-chloridlösung in Methanol und die in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Olefinprobe in das außen trockene und sorgfältig gesäuberte Titrationsgefäß. (Die Olefinkonzentrationen werden so gewählt, daß 0,50 ml Lösung etwa 13 mg Brom aufnehmen.) Nun beschickt man den durch eine Glasfritte von der Probelösung getrennten Kathodenraum mit 1 n Salzsäure und füllt die Quarzvergleichsküvette mit destill. Wasser. Man stellt eine Wellenlänge von 360 mμ ein (bei kürzeren Wellenlängen absorbiert der Katalysator), verbindet die Elektroden mit der konstanten Stromquelle und erzeugt Brom unter den gewählten Bedingungen mit 50 mA. Der Endpunkt wird graphisch aus dem Diagramm Absorption/Zeit(sec) gefunden. Der Knick in der Titrationskurve ist um so schärfer ausgeprägt, je stärker die Bromentwicklung ist, je kurzwelliger die Absorptionsmessung ausgeführt wird und je schneller das Olefin Brom addiert. Blindwertbestimmungen für den Grundelektrolyten sind erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 475—479 (1957). Northwest. Univ., Evanston, Ill. (USA).

NELLY KONOPIK

Zur Mikroidentifizierung der niederen aliphatischen Alkohole, der O-Alkyl- und N-Alkylgruppen haben M. VEČEŘA, J. GASPARIČ und A. SPĚVÁK[1] ein früher angegebenes Verfahren[2] abgeändert und in gewisser Hinsicht verbessert, indem an Stelle der früher verwendeten Alkylisothioharnstoffverbindungen die 3,5-Dinitrobenzoate erzeugt werden. Diese werden auf mit Dimethylforamid imprägniertem Papier mit Cyclohexan als beweglicher Phase chromatographiert[3]. Auf die Reinheit der Reagentien und die Sättigung der Kammer mit den Lösungsmitteldämpfen ist besonders zu achten. Es werden zweckmäßig 15—60 μg 3,5-Dinitrobenzoate chromatographiert. Zur Entwicklung besprüht man mit 1% iger alkoholischer α-Naphthylaminlösung (braunschwarze Flecken) oder beobachtet das getrocknete Chromatogramm unmittelbar im UV-Licht (rot fluorescierende Flecken). Das neue Verfahren ist rascher durchführbar als die frühere Methode, es eignet sich besonders zur Identifizierung der am häufigsten vorkommenden Alkoxyle mit 1—3 Kohlenstoffatomen. Man kann kleine Mengen eines Alkoxyls oder Alkohols neben großen Überschüssen eines anderen identifizieren (z. B. *Methanol neben Äthanol*), was bei der Thioharnstoffmethode Schwierigkeiten macht. Für Alkyle mit mehr als C_3 ist aber die frühere Methode besser geeignet, weil die Unterschiede in den R_f-Werten bei dieser Methode größer sind als bei dem neuen Verfahren. Das neue Verfahren ist mit Erfolg angewendet worden bei *Vanillin, Äthoxynaphthalin, n-Propoxynaphthalin, n-Butyl-phenylcarbaminat, Diäthyl-p-phenylendiamin, Amidopyrin, Antipyrin, Atebrin, Butylmethacrylat.* Die Herstellung der 3,5-Dinitrobenzoate ist im Original ausführlich beschrieben.

[1] Chem. Listy **51**, 1554—1556 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] VEČEŘA, M., und J. GASPARIČ: Chem. Listy **48**, 1360 (1954); vgl. diese Z. **148**, 294 (1955/56). — [3] Siehe u. a. GASPARIČ, J., und M. VEČEŘA: Chem. Listy **51**, 287 (1957); vgl. diese Z. **158**, 227 (1957).

A. KURTENACKER

Ein Verfahren zur Bestimmung tertiärer Alkohole auf Grund der Dehydratisierungsreaktion in Gegenwart von Toluolsulfonsäure als Katalysator beschreiben L. N. Petrova und Je. N. Novikova[1]. Das abgespaltene Wasser wird jodometrisch nach der K. Fischer-Methode bestimmt. Man kann auf diese Art tertiäre und leicht hydratisierende primäre und sekundäre Alkohole in Anwesenheit stabiler primärer und sekundärer Alkohole bestimmen. Neben tertiären Alkoholen (Linalool) können Geraniol, Methylphenylcarbinol, 4-Oxy-3-methoxyphenyläthylcarbinol erfolgreich entwässert werden, Chloräthol und Trimethylcarbinol jedoch unbefriedigend. — Man kann als Katalysator auch Essigsäure verwenden, besonders in Gegenwart von geringen Mengen Schwefelsäure, in Einzelfällen wohl auch H_2SO_4 allein, jedoch ist die Trennung der tertiären Alkohole von den primären und sekundären nicht scharf durchführbar. Außerdem hängt der Erfolg von der Güte der Essigsäure ab (Gehalt an Wasser und Essigsäureanhydrid). Daher verdient Toluolsulfonsäure den Vorzug. — *Ausführung.* Man löst 1—1,2 g des Alkohols in 25 ml Toluol und pipettiert 10 ml davon in das Destillationskölbchen, das mit 0,02—0,045 g Toluolsulfonsäure als Katalysator beschickt ist, erhitzt 5 min am Rückflußkühler, dann kühlt man, spült den Kühler mit 5 ml „trocknem" Methylalkohol aus und titriert das Wasser mit Fischer-Reagens. Daneben wird eine Blindprobe mit Toluol und Katalysator sowie eine Feuchtigkeitsbestimmung im Alkohol durchgeführt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 411—414 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. synthet. u. natürliche Duftstoffe, Moskau. A. v. Wilpert

Zur colorimetrischen Bestimmung von 1,2-Propandiol und verwandter Verbindungen empfehlen L. R. Jones und J. A. Riddick[1] die bereits früher von ihnen zur Bestimmung von Propionaldehyd angegebene Methode[2]. Propylenglykol (1,2-Propandiol) wird bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch aus Allylalkohol und Propionaldehyd dehydriert[3]. Beide Verbindungen reagieren mit Ninhydrin unter Bildung einer violetten Farbverbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 595 mμ. Der Test ist für Propylenglykol und seine Polymeren in Gemischen mit anderen Glykolen spezifisch. — *Arbeitsweise.* Je nach dem zu erwartenden Gehalt an Propylenglykol werden 1—5 g des Glykolgemisches in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 1,00 ml der erhaltenen Lösung wird in einem Reagensglas, das bei 12,5 ml mit einer Marke versehen ist, mit 5,00 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man verstopft das Glas, erhitzt 10 min auf 70° C (Wasserbad), kühlt auf 25° C ab, gibt 0,20 ml Ninhydrinreagens hinzu (eine 3%ige Lösung von 1,2,3-Triketohydrinden in 5%iger wäßriger $NaHSO_3$-Lösung), läßt das Reaktionsgemisch 1 Std bei 25° C stehen, verdünnt mit konz. Schwefelsäure auf 12,5 ml, mischt gut durch und bestimmt nach 5 min die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 595 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Eine Blindwertbestimmung wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Stammlösung angesetzt, die 1,00 mg Propylenglykol/ml enthält (das Reagens wird vorher durch fraktionierte Destillation gereinigt). Im Bereich von 5—50 μg Propylenglykol folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode $\pm 2\%$.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1214—1216 (1957). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA). — [2] Jones, L. R., and J. A. Riddick: Analyt. Chemistry **26**, 1035 (1954); vgl. diese Z. **146**, 58 (1955). — [3] Curme, G. O., and F. Johnston: Glycols, p. 3. New York: Reinhold 1952. K. Machner

Zur Identifizierung organischer Sulfide verwenden J. Gasparič, M. Večeřa und M. Jurečᴇk[1] die Bromide, Pikrate oder Perchlorate der mit p-Bromphenacylbromid entstehenden *Dialkyl-p-Bromphenacylsulfoniumverbindungen.* Diese Verbindungen sind schon früher zur Identifizierung von Thioäthern mit unverzweigten Kohlenstoffketten verwendet worden[2]. Die Reaktion gelingt ebenso bei *Thioäthern mit einer oder zwei Kettenverzweigungen.* Zur Charakterisierung der erhaltenen Stoffe dienen der Schmelzpunkt der Substanz oder der eutektischen Schmelze nach Kofler sowie die Röntgendifraktionsdaten. — *Herstellung der Sulfoniumsalze.* Die Verbindungen mit einer CH_3- oder C_2H_5-Gruppen werden nach früheren Angaben gewonnen (z. B. Methylisopropylsulfid, Äthylisobutylsulfid). Bei den übrigen Verbindungen kocht man 0,005 Mole des zu prüfenden Sulfids mit 0,005 Molen p-Bromphenacylbromid in 5 ml Methanol am Rückflußkühler 20 min lang (oder bis 8 Std bei schwer reagierenden Thioäthern), gießt das Reaktionsgemisch in 150 bis 200 ml Wasser und filtriert das überschüssige nicht ausreagierte p-Bromphenacylbromid ab. Die gesuchten Verbindungen fällt man mit 10%iger wäßriger Natriumperchloratlösung oder mit gesätt. Natriumpikratlösung. Der ausfallende Niederschlag wird gegebenenfalls im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht, filtriert und getrocknet. — Ausgedehnte Tabellen zeigen die beobachteten Daten der nach dieser Vorschrift hergestellten 17 Sulfide R_1SR_2 mit den Alkylen C_1 bis C_4.

[1] Chem. Listy **51**, 660—666 (1957) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 97—104 (1958) [Deutsch]. Forsch.-Inst. org. Synthesen Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Jurečᴇk, M., M. Večeřa und J. Gasparič: Chem. Listy **48**, 542 (1954); s. auch M. Večeřa, J. Gasparič, D. Šnobl und M. Jurečᴇk: Chem. Listy **50**, 770 (1956); vgl. diese Z. **144**, 436 (1955); **156**, 308 (1957).

O. Pollak von Emhofen

Über die Infrarotspektren von etwa 100 organischen Stickstoffverbindungen *(Hydrochloride primärer, sekundärer und tertiärer, aliphatischer und aromatischer Amine sowie N-Heterocyclen)*, denen in einigen Fällen die Spektren der freien Amine gegenübergestellt sind, berichten K. Nakanishi, T. Goto und M. Ohashi[1]. Die Meßwerte, die mit einem Hilger H 800-Doppelstrahlspektrometer mit NaCl- und CaF_2-Optik an Kaliumbromidpreßlingen gewonnen wurden (1 mg Substanz/300 mg KBr), sind in einer übersichtlichen Bandentabelle zusammengefaßt. — Die Hydrochloride der primären Amine zeichnen sich gegenüber den freien Basen und den Hydrochloriden der sekundären und tertiären Amine durch eine starke und breite Bande im Bereich 3200—2800 cm^{-1} aus, die von den CH-Valenzschwingungen überlagert wird. Daneben treten einige schwächere Banden im Bereich 2800 bis 2400 cm^{-1} und je eine mittelstarke Bande in den Bereichen 1610—1550 cm^{-1} und 1510—1480 cm^{-1} auf. — Für die Hydrochloride der sekundären Amine ist eine Gruppe mittlerer bis starker Banden im Bereich 2800—2400 cm^{-1} charakteristisch (teilweise überlappt mit den CH-Valenzschwingungen) sowie eine mittelstarke Bande im Bereich 1600—1550 cm^{-1}. — Die Hydrochloride der tertiären Amine werden durch eine von den CH-Schwingungen deutlich differenzierte Gruppe starker Banden im Bereich 2750—2300 cm^{-1} gekennzeichnet, während quaternäre Ammoniumsalze im untersuchten Bereich keine charakteristische Absorption zeigen. — Bei den Hydrochloriden der tertiären Amine ist eine Verschiebung der NH-Valenzschwingung zu kleineren Frequenzen zu beobachten, als deren Ursache eine starke Wasserstoffbrückenverbindung vom Typ N^+—H . . . Cl angesehen wird. — In den Spektren vieler freier sekundärer und tertiärer Amine tritt eine Gruppe mittlerer bis starker Banden im Bereich von 2800—2700 cm^{-1} auf, die aber bei Überführung in die Hydrochloride verschwinden. Bei Verbindungen, deren Ammonium-Stickstoff an eine Methylengruppe gebunden ist, ist die Absorption der letzteren gegenüber

der normalen Lage ($\sim$ 1470 cm^{-1}) nach 1440—1400 cm^{-1} verschoben. Die Verschiebung kann zur Kennzeichnung der Gruppe — CH_2-N^+ — benutzt werden, sofern die jeweilige Substanz keine anderen, im gleichen Bereich absorbierenden Gruppen enthält.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 403—408 (1957). Univ. Chikusa, Nagoya (Japan). H. Specker

Analytische Methoden zur Bestimmung von Formaldehyd und von Glyoxylsäure hat A. R. Ronzio[1] in Zusammenhang mit Untersuchungen über die Darstellung von *Dicumarol*[Di-(4-hydroxycumarinyl-3)-methan] geprüft. Von den in Betracht gezogenen Methoden sind zur Bestimmung von Formaldehyd die gravimetrischen Verfahren brauchbar, die auf der Fällung mit Dimedon- und mit Silbernitrat in Triäthylaminlösung beruhen. Auch die Fällung mit überschüssigem 4-Hydroxycumarin (als Dicumarol) ist quantitativ. Durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung zu Formiat und Titration des Laugeverbrauches werden unregelmäßige Resultate erhalten. Zur Bestimmung von Glyoxylsäure eignet sich die Oxydation mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung. Die Fällung mit 4-Hydroxycumarin ist bei Überschuß an Reagens in essigsaurer Lösung ebenfalls praktisch quantitativ. — *Ausführung. Dimedonmethode.* Man fügt die Formaldehydlösung (mit etwa 0,03 g HCHO) zu einer Lösung von 0,5 g Dimedon in 200 ml Wasser, läßt 16 Std bei Raumtemperatur, dann 24 Std bei 50° C und schließlich wieder 48 Std bei Raumtemperatur stehen, filtriert in einen Glasfiltertiegel, wäscht mit 250 ml Wasser, trocknet und wägt. — *Silbernitratmethode.* Man läßt die Formaldehydlösung zu einem heißen Gemisch von 100 ml Wasser, 7 ml 5%iger $AgNO_3$-Lösung und 2 ml Triäthylamin fließen, erhitzt 15 min im Wasserbad, säuert zur Lösung des abgeschiedenen Silberoxyds mit Eisessig an, filtriert das reduzierte Silber in einen Glasfiltertiegel, wäscht mit Wasser, trocknet und wägt. — *Bestimmung von Glyoxylsäure.* Man fügt die Glyoxylsäurelösung zu einer heißen Mischung von 5 ml konz. Ammoniaklösung, 6 ml 5%iger $AgNO_3$-Lösung und 0,5 g Natriumhydroxyd. Nach 15 min wird das Silber abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung als Halogenid wieder gefällt und dann in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

[1] Microchemical J. **1**, 59—66 (1957).Univ. California (USA). Eva Neuhaus

Über die polarographische Bestimmung des 2,2′-Azo-bis-isobutyronitrils sowie der aliphatischen und aromatischen Nitrile stellten M. I. Bobrova und A. N. Matvejeva[1] Versuche an. Als Grundelektrolyte wurden wäßrige und wäßrig-alkoholische Lösungen der Salze LiCl, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_4H_9)_4NJ$ und $C_3H_4(OH) \cdot (COOLi)_3$ verwendet, deren p_H-Wert 7—8 betrug und der während der Operationen konstant blieb. — Es ergab sich, daß 5 der untersuchten Nitrile polarographisch reduzierbar waren, und zwar: *1. 2,2′-Azo-bis-isobutyronitril* [in 50%iger alkohol. $(C_4H_9)_4$-NJ-Lösung]; *2. Acrylsäurenitril* [LiCl + 50% Alkohol]; *3. Methacrylsäurenitril* [wäßrige $(C_2H_5)_4NJ$-Lösung]; *4. Fumarsäuredinitril* [wäßrige 0,2 m $(C_2H_5)_4NJ$-Lösung]; *5. Phthalsäuredinitril* [$C_3H_4(OH) \cdot (COOLi)_3$ + 50% Alkohol). Die polarographische Bestimmung gelang jedoch nicht bei folgenden Nitrilen (in verschiedenen Grundlösungen): Essigsäurenitril, Benzoesäurenitril, Phenylessigsäurenitril, Adipinsäuredinitril. Als nicht reduzierbar erwiesen sich demnach aliphatische Nitrile, die keine mit der Nitrilgruppe konjugierte Doppelbindung besitzen. Bei den bestimmbaren Nitrilen war der Diffusionsstrom der Konzentration proportional.

[1] Ž. obšč. Chim. **27**, 1137—1142 (1957) [Russisch]. Ingenieur-ökonom. Inst., Leningrad. A. v. Wilpert

Für die Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Mischungen mit Essigsäure setzen T. Ellerington und J. J. Nicholls[1] das Anhydrid mit überschüssiger, gestellter Anilinlösung in Eisessig um und nehmen den Überschuß Anilin mit einer Lösung von Perchlorsäure in Essigsäure zurück. Der Endpunkt wird entweder potentiometrisch oder visuell mittels Indicator gefunden. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit nach anderen Methoden ermittelten ist gut. — *Ausführung.* Man wägt die Probe, enthaltend etwa 1 g Essigsäureanhydrid, in einen trockenen 100 ml-Meßkolben ein und füllt mit Eisessig auf. Anschließend pipettiert man 20 ml der Lösung in 50 ml 0,1 n Anilin in Eisessig (s. u.), läßt mindestens 40 min stehen, bringt die Mischung quantitativ mittels Eisessig in das Titriergefäß — an das ein Absorptionsgefäß für Essigsäuredämpfe angeschlossen ist — und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig (s. u.). Gerührt wird mit trockenem N_2. Für die potentiometrische Endpunktsanzeige werden eine Glasindicatorelektrode und eine gesätt. Kalomelbezugselektrode in Verbindung mit einem hochohmigen Millivoltmeter verwendet. Für die visuelle Endpunktsanzeige setzt man der Probelösung auf 50 ml 0,1 ml Kristallviolettlösung in Eisessig zu (0,1 g Farbstoff/100 ml). Der Endpunkt wird beim Umschlag von Blaugrün über „Rein"grün nach Gelbgrün durch Vergleich mit Standards gefunden. Die erforderlichen Farbstandards stellt man unmittelbar vor Gebrauch her, und zwar indem man jeweils 50 ml 1 n Natriumacetatlösung und 10 ml 99—100%ige Essigsäure mit 8,9, 10,5 bzw. 12,5 ml 10 n Salzsäure mischt, mit Wasser auf 250 ml auffüllt und auf je 50 ml mit 0,1 ml Farbstofflösung versetzt. Die Reagenslösung bereitet man durch Auffüllen von 9,1 ml redest. Anilin mit Eisessig auf 1 l und kontrolliert ihren Gehalt täglich potentiometrisch mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Essigsäure. Zur Herstellung der Maßlösung füllt man 9,5 ml 70%ige Perchlorsäure mit Eisessig auf 1 l auf. Diese Lösung muß mindestens jeden dritten Tag gegen 0,1 n Natriumcarbonatlösung in Eisessig potentiometrisch eingestellt werden. Zur Einstellung kann auch Kaliumhydrogenphthalat benutzt werden.

[1] Analyst 82, 233—237 (1957). British Industrial Solvents, Salt End, Hedon, Hull (England). Nelly Konopik

Mit der Bestimmung von vicinalen Glykolen befaßt sich R. J. B. Reddaway[1]. Hierzu wird das in Alkohol gelöste vic. Glykol in nichtwäßrigem Medium mit Perjodat oxydiert und der Überschuß an Perjodat mit Arsenit-Jod zurücktitriert. Die Oxydation verläuft binnen 75 min quantitativ, wenn sie in Essigester-Äthanol unter Zusatz von Triäthylamin und Eisessig durchgeführt wird. Bei der Analyse von *Batylalkohol* (α-Octadecylglyceryläther) und *Cyclohexan-1,2-diol* ergaben sich Abweichungen von ± 0,5%. Die Methode ist anwendbar auf Substanzen mit CHOH-CHOH-Gruppierung, die in Alkohol löslich sind. Äthylendoppelbindungen werden hierbei nicht angegriffen. — *Arbeitsweise.* 140—160 Mikroäquivalente von vic. Glykol werden in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben in 5 ml Äthanol gelöst und mit genau 5 ml Perjodatreagens versetzt (zur Herstellung löst man 0,56—0,57 g Perjodsäure in 15 ml Äthanol, setzt 1,0 g Triäthylamin, 3,0 g Eisessig sowie 25 ml Essigester zu, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Äthanol zur Marke auf). Das Reaktionsgemisch Glykol-Perjodat wird nach 75 min Stehen im Dunkeln mit 10 ml 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung, 5 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung und 2 ml 20%iger Kaliumjodidlösung versetzt und umgeschüttelt. Nach weiteren 15 min wird die überschüssige Arsenitlösung mit 0,05 n Jodlösung mit Stärke als Indicator zurücktitriert. Der Endpunkt in nichtwäßriger Lösung ist gelb. In gleicher Weise bestimmt man den Leerwert mit 5 ml Perjodatreagens und 5 ml Äthanollösung.

[1] Analyst 82, 506—511 (1957). Roche Prod. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England). G. Kainz

Zum Nachweis von Äthylenoxyd in 35%iger wäßriger Urotropin- oder gesätt. Thiosulfatlösung empfiehlt V. A. Pokrovskij[1] an Stelle der bisher verwendeten Indicatoren (Phenolphthalein bzw. Methylorange + Indigocarmin) einen Mischindicator, der aus 0,25%iger Indigocarminlösung, 0,1%iger Kresolrotlösung und 0,1%iger Methylorangelösung im Verhältnis 2:2:1 besteht. Wird hierbei das Äthylenoxyd in einer 35%igen Lösung von Urotropin verwendet, so ergibt sich ein Farbumschlag Grellgrün → Blau, bei Verwendung der Thiosulfatlösung ein Farbumschlag Hellgrün → Violett. Beim Titrieren werden verdünnte (100—150 ml) Prüflösungen mit 2—3 Tropfen Indicator versetzt. Beim Nachweis des Äthylenoxyds werden zu 2—3 ml Thiosulfat- oder Urotropinlösung 2 Tropfen Indicator und 1 Tropfen 0,02%ige Essigsäure zugegeben.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 273 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). A. v. Wilpert

Zur Bestimmung des bei der Oxydation wasserlöslicher Kohlenhydrate verbrauchten Perjodats haben G. O. Aspinall und R. J. Ferrier[1] die von J. S. Dixon und D. Lipkin[2] angegebene spektrophotometrische Methode umgearbeitet. — *Ausführung.* Je nach dem zu erwartenden Perjodatverbrauch löst man mehr oder weniger (zwischen 2 und 20 mg) der Kohlenhydratprobe in 10 ml 0,015 m Natriummetaperjodatlösung und läßt das Reaktionsgemisch 8 Std im Dunkeln bei 35° C stehen. Anschließend wird ein aliquoter Teil entnommen und mit Wasser 250fach verdünnt. Man mißt die Extinktion dieser verdünnten Lösung bei 223 mμ und vergleicht mit den Extinktionen der entsprechend verdünnten 0,015 m Metaperjodatlösung und einer äquimolaren Jodatlösung. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten, die nach der sonst üblichen maßanalytischen Methode[3] gefunden worden sind.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1216. Univ. Edinburgh (Großbritannien). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1092 (1954); vgl. diese Z. **147**, 199 (1955). — [3] Fleury, P., and J. Lange: J. Pharmac. Chim. **17**, 107 (1933); vgl. diese Z. **97**, 210 (1934).

K. Machner

Zum Nachweis verschiedener Zuckerarten, vor allem zur Unterscheidung von Pentosen und Hexosen, teilen H. Zahnd und S. Sandler[1] verbesserte (= empfindlichere) Reaktionen mit *β-Naphthol* und *Orcin* mit. Die einzelnen Zucker verwendet man möglichst in 1%iger wäßriger Lösung. — *Arbeitsvorschriften. A.* Zu 1 ml Zuckerlösung fügt man 1 ml konz. Salzsäure und 5—10 mg festes *β*-Naphthol und stellt in siedendes Wasser. Hierbei tritt nur dann eine (zuerst gelbe, später grün werdende) Färbung auf (Maximum nach 5—10 min), wenn *Fructose* oder fructosehaltige Zucker *(Rohrzucker, Raffinose)* anwesend sind. — *B.* 1 ml Zuckerlösung versetzt man mit 3—5 Tropfen 95%igem Äthanol und 5—6 Tropfen einer 2,5%igen äthanolischen Lösung von *β*-Naphthol. Unterschichtet man sodann mit 1 ml konz. Schwefelsäure, so entsteht mit Pentosen ein blauer, mit Hexosen ein roter Ring an der Berührungsfläche; ein Gemisch beider Zuckerarten ergibt einen grünen Ring, wenn man ganz leicht schüttelt. — *C.* 1 ml Zuckerlösung versetzt man mit 5—6 Tropfen einer 2,5%igen äthanolischen Orcinlösung und unterschichtet mit 1 ml konz. Schwefelsäure. Dabei bilden alle in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Zuckerarten sowie Glucuronsäure einen rotbraunen Ring. Dieser wird auf vorsichtiges Schütteln blauviolett, jedoch ausschließlich bei *Pentosen.* — *D.* Zu 12 Tropfen konz. Schwefelsäure gibt man 3 Tropfen Eisenchloridlösung (1 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 500 ml Wasser), 3 Tropfen einer 0,3%igen äthanolischen Orcinlösung und 1 Tropfen Zuckerlösung und stellt 1 min, bzw. bis das Aufbrausen nachläßt, in siedendes Wasser. Je nach dem vorliegenden Zucker entstehen die in der Tabelle unter I ver-

zeichneten Färbungen. Fügt man darauf noch vorsichtig 2 ml Wasser und 2 ml 95%iges Äthanol hinzu, so gehen die Farben in die unter II stehenden Töne über. Mittels der Reaktion D II kann man noch 0,05 mg Pentosen einwandfrei nachweisen. Bemerkenswert ist, daß man auf diese Weise Glucuronsäure von Pentosen deutlich unterscheiden kann.

Tabelle

Zuckerart	Farbe I	Farbe II
Fructose	orangebraun	blaß orange
Galaktose	„	blaß grün
Glucose	„	blaß gelbgrün
Rohrzucker	„	blaß orange
Milchzucker	braungrün	blaß grün
Arabinose	tief schwarzgrün	leuchtend blau
Ribose	„ „	„ „
Xylose	„ „	„ „
Rhamnose	dunkelbraun	blaß grün
Raffinose	„	leuchtend grün
Glucuronsäure	grün	blaß orange

[1] Chemist-Analyst **46**, 39—40 (1957). Brooklyn College, N. Y. (USA).

F. Neumann

Über die säulenchromatographische Abtrennung von Talosamin (2-Amino-2-desoxytalose) von anderen 2-Aminohexosen (Galaktosamin und Glucosamin) berichtet M. J. Crumpton[1]. Der neue Zucker ist durch Papierchromatographie des N-Acetyl-Galaktosamins gefunden worden. Sein R_f-Wert (bezogen auf Glucose) auf Whatman-Papier Nr. 1 mit Butanol-Pyridin-Wasser (3 : 2 : 1,5) ist 1,46. Zur Säulentrennung gibt man das salzsaure Hydrolysat der Acetylverbindungen durch eine Austauschersäule, die mit Zeo-Karb 225 bepackt ist. Man arbeitet nach der von S. Gardell[2] angegebenen Methode und entwickelt in üblicher Weise unter Verwendung von 0,33n Salzsäure als beweglicher Phase. Talosamin wird nach Glucosamin und Galaktosamin eluiert. Nachstehend sind die Elutionsvolumen der einzelnen Verbindungen genannt: Glucosamin 90—100 ml, Galaktosamin 110 bis 130 ml und Talosamin 150—175 ml.

[1] Nature (London) **180**, 605—606 (1957). Microbiol. Res. Establ., Porton, Wilts. (England). — [2] Acta chem. scand. **7**, 207 (1953); vgl. diese Z. **137**, 116 (1952/53).

K. Machner

Die thermische Differentialanalyse von Polyglucosanen bietet nach H. Morita[1] die Möglichkeit, festzustellen, ob die Zuckerbausteine α- oder β-glucosidisch miteinander verbunden sind. Die bei bestimmten Temperaturen auftretenden wärmeverbrauchenden oder -entwickelnden Reaktionen lassen auf Transglucosidierungen schließen. Für α-glucosidische Polyglucosane (Stärke, Glykogen) sind in der Wärmebilanz-Temperatur-Kurve Minima (= endotherme Reaktionen) bei etwa 130°C und zwischen 200 und 300°C charakteristisch. Bei β-glucosidischen Polymeren sind die Minima nach wesentlich höheren Temperaturen verschoben; Cellulose z. B. besitzt ein scharf ausgeprägtes Minimum bei 340°C. Abwesenheit oder Gegenwart von Feuchtigkeit beeinflußt nicht die Lage der Minima, wohl aber in hohem Maße ihre Intensität.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1095—1097 (1957). Dep. Agriculture, Ottawa (Canada).

F. Neumann

Polychromer Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe. Nach W. Albersmeyer und G. Krampitz[1] lassen sich bestimmte aromatische Kohlenwasserstoffe mit speziellen Reagentien verschiedenfarbig sichtbar machen und auf Papierchromatogrammen lokalisieren. Aus einer Vielzahl von getesteten Verbindungen haben sich die in Tab. 1 aufgeführten Reagentien für Farbreaktionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als brauchbar erwiesen. Fast alle Farbreaktionen lassen sich in der Kälte erzielen.

Die folgenden Verbindungen geben nur mit *einem* Reagens eine Färbung: Naphthalin mit Oxydationsgemisch: orange (Hitze); 3-Methylisochinolin mit $K_4Fe(CN)_6$: braungrün; 2,4,6-Collidin mit (D) · HCl: tiefrosa.

Tabelle 1. *Farbwirkung verschiedener Reagentien*

	$CuSO_4$	$CuSO_4$ + HCl	$CuSO_4$ + Pikrinsäure	Oxydat.-gem.*	(D)**	(D) HCl	$K_4Fe(CN)_6$ + HCl
α-Methyl-naphthalin . .	—	—	—	orange†	purpur	purpur	—
Chinolin	—	sepia	—	schwach-gelb	orange	orange	sepia
Isochinolin . . .	tiefblau	—	—	orange	—	—	rot
Chinaldin . . .	hellblau	gelbgrün	hellblau	orange	rot	dunkel-rot	—
2,4-Lutidin . . .	—	blau	—	—	orange	orange	—
2,5-Lutidin . . .	—	—	—	schwach-rosa	—	—	orange
α-Picolin	—	tiefblau	—	—	—	—	orange
γ-Picolin . . .	ultra-marin	ultra-marin	tiefgrün	—	—	—	gelb
Lepidin	—	grün	—	—	orange	orange	rost-braun

* Oxydationsgemisch nach Roth[2]. — ** (D) = p-Dimethylaminobenzaldehyd. Sowohl (D) als auch das Oxydationsgemisch werden zur Tryptophanbestimmung in wäßriger Phase benutzt. Bei vorliegenden Untersuchungen stört Tryptophan jedoch nicht, weil es eine erhebliche Wasserlöslichkeit besitzt und von lipophilen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. — † = Hitze.

[1] Naturwissenschaften **44**, 466—467 (1957). Univ. Bonn. — [2] Roth, H.: Angew. Chem. **52**, 149 (1939). K. Machner

Die polarographische Bestimmung von m-Dinitrobenzol im Gemisch mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol führen J. Roubal und J. Zdražil[1] wie folgt durch. Man hydrolysiert in sodaalkalischem Medium, schüttelt das m-Dinitrobenzol aus und bestimmt es im Rückstand der Ätherextraktion. Das aus der Chlorverbindung entstandene 2,4-Dinitrophenol verbleibt in der wäßrig-alkalischen Lösung und wird dort direkt polarographisch bestimmt. Auch der Chloridgehalt der Lösung ist ein Maß für die Menge des 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzols, das ursprünglich vorhanden gewesen ist. — *Arbeitsweise.* Man stellt eine Lösung der Probe in Wasser mit höchstens 5% Äthanolgehalt her, die etwa 200 mg Substanz im Liter enthält. Dann hydrolysiert man wenigstens 60 min in 0,5%iger Na_2CO_3-Lösung bei 95° C, füllt auf 500 ml auf und extrahiert 100 ml davon 3mal mit je 50 ml Äther. Nach Abdampfen

des Äthers auf dem Wasserbad löst man den Rückstand in wenig Alkohol und Wasser, fügt Na_2CO_3 zu, bis die Konzentration nach dem Auffüllen auf 100 ml 0,5% beträgt, und polarographiert zur Bestimmung des 2,4-Dinitrobenzols. Das Polarographieren der extrahierten wäßrigen Phase auf 2,4-Dinitrophenol erfolgt unter Verwendung einer unter gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve. Den Chlorgehalt kann man polarographisch in der üblichen Weise in einer Lösung von 1n Salpetersäure bestimmen. Als Bezugselektrode dient hier die Quecksilber(I)-sulfatelektrode an Stelle der bei den anderen Bestimmungen verwendeten Kalomelelektrode. Man entfernt den Luftsauerstoff in allen Fällen vor dem Polarographieren durch Wasserstoff. — Die Fehler übersteigen 5% nicht, sie sind meist kleiner.

[1] Chem. Listy **51**, 1199—1200 (1957) [Tschechisch]. Inst. Arbeitshyg. u. Berufskrankheiten, Prag, und hygien. epidem. Kreisklinik, Gottwaldov (ČSR).

O. Pollak von Emhofen

Das papierchromatographische Verhalten von N-Arylaminonaphthalinsulfonsäuren sowie von einigen Dihydroxynaphthalinsulfonsäuren und Aminonaphtholsulfonsäuren haben J. Latinák und L. Skalický[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2] untersucht. Bei den N-Arylaminonaphthalinsulfonsäuren handelt es sich um Zwischenprodukte der Azofarbstofferzeugung, die anderen Stoffe treten als Verunreinigungen der ersten auf. Die Chromatographie erfolgt wie früher beschrieben[2], also absteigend auf nicht imprägniertem oder mit $NaHCO_3$ imprägniertem Papier mit den Lösungsmittelsystemen n-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5), n-Butanol-Pyridin-Wasser (3 : 1 : 1) oder n-Propanol-5%ige $NaHCO_3$-Lösung (2 : 1). Auf das Papier werden 1—2 μl der 2%igen Standardlösungen in 50%igem Pyridin aufgetragen. Wegen der Oxydationsgefahr am Licht chromatographiert man im Dunkeln. Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgt wie früher auf Grund der Fluorescenz im UV-Licht (Empfindlichkeit meist 0,2—0,1 μg) oder durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Empfindlichkeit 0,6—0,3 μg). Außerdem können in gewissen Fällen auch die selektiv wirksamen Reagentien nach Ehrlich (p-Dimethylaminobenzaldehyd) oder Gibbs (2,6-Dibromchinonchlorimin) verwendet werden. Zur Identifizierung der Flecken läßt man reine Standardproben mitlaufen. — Die mit insgesamt 22 Säuren erhaltenen Resultate (R_f-Werte, Fluorescenz, Farben der Flecken) sind in einer Tabelle zusammengestellt, die zeigt, daß auch für die hier untersuchten Stoffe die bereits früher[2] festgestellten Beziehungen zwischen den R_f-Werten einerseits, Zahl, Charakter und Lage der funktionellen Gruppen andererseits gelten. Außerdem spielt die Dissoziation der Hydroxylgruppen eine Rolle. Auf zahlreiche Einzelheiten ist in der Originalarbeit hingewiesen. — Das papierchromatographische Verfahren mit den drei oben angeführten Lösungsmittelsystemen eignet sich sehr gut zur Analyse der Farbstoffzwischenprodukte und ihrer Verunreinigungen.

[1] Chem. Listy **51**, 91—96 (1957) [Tschechisch]. Ostböhmische chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Latinák, J., u. Mitarb.: Chem. Listy **48**, 843, 1354 (1954); **50**, 1598 (1956); vgl. diese Z. **147**, 225, 228 (1955); **159**, 238 (1957/58).

O. Pollak v. Emhofen

Mikrobestimmung von 2-Aminothiophenol und Mikronachweis verschiedener SH-Verbindungen mit Äthoxyresazurin und Äthoxyresorufin. Die von E. Ružička[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] beschriebenen Nachweis- und Bestimmungsmethoden beruhen auf der Reduktion der roten oder rotbraunen Lösungen von *Äthoxyresazurin(I)* bzw. *Äthoxyresorufin(II)* zu den blaugrünen, grünen oder auch farblosen Lösungen der Leukoverbindungen. Die Reaktion von I mit 2-Amino-

thiophenol, die der Verf. quantitativ untersucht hat, verläuft verschieden, je nachdem man in alkoholischer salzsaurer Lösung bei 60° C oder in wäßriger salzsaurer Lösung bei 80° C arbeitet. Mit 1 Mol I setzen sich im ersten Fall 4 Mole, im zweiten Fall aber nur 2 Mole 2-Aminothiophenol um. Die Erklärung dafür ist, daß I mit Salzsäure in der Hitze in das um ein O-Atom ärmere II übergeht, welches nur halb so viel 2-Aminothiophenol ($C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SH$) zu dem Sulfid $(C_6H_4NH_2 \cdot S)_2$ zu oxydieren vermag als I. — *Ausführung. Nachweis von SH-Verbindungen.* Man versetzt 1 ml der zu prüfenden Lösung *(2-Aminothiophenol, Kaliumxanthogenat, Natriumdiäthyldithiocarbaminat, Thioglykolsäure)* mit 1 Tropfen I- oder II-Lösung in 4n Salzsäure oder mit 1 Tropfen alkoholischer I-Lösung unter Zugabe von 0,5 ml 4n Salzsäure. Beim Schütteln tritt die Umfärbung in Blaugrün oder fast Farblos ein. Zum Nachweis von *Thioharnstoff* oder *Phenylthioharnstoff* muß man 1 ml konz. Salzsäure zugeben und aufkochen. Die Nachweisempfindlichkeiten liegen zwischen p_D 2—3 (Phenylthioharnstoff) und p_D 4—5,4 (2-Aminothiophenol). — *Maßanalytische Bestimmung von 2-Aminothiophenol. a) in alkoholischer Lösung.* Zu einem abgemessenen Volumen 0,001 m I-Lösung in 96%igem Äthanol gibt man die gleichen Volumina der äthanolischen ungefähr 0,001 m Lösung von 2 Aminothiophenol und von konz. Salzsäure, erhitzt auf etwa 60° C und titriert mit der 0,001 m Lösung von 2-Aminothiophenol nach Grünblau. Die Temperatur soll 50° C während der Titration nicht unterschreiten. Bei größerem Titrationsvolumen (25 ml und mehr) ergeben sich um etwa 2,5% zu niedrige Resultate. 1 ml 0,001 m I-Lösung entspricht 0,5004 mg 2-Aminothiophenol. — *b) In 4n Salzsäure.* Man erwärmt eine abgemessene Menge 0,001 m Lösung von I oder II in 4n Salzsäure auf 80° C und titriert in der Hitze (nicht unter 60° C) mit der ungefähr 0,001 m Lösung von 2-Aminothiophenol in Äthanol bis zur blaugrünen Farbe. Das Titrationsendvolumen soll etwa 40 ml nicht überschreiten, da sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. 1 ml 0,001 m I- oder II-Lösung entspricht 0,2500 mg 2-Aminothiophenol. — Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, Phloroglucin, Ameisensäure stören die Bestimmungen nicht, dagegen bewirken Formaldehyd und Acetonitril zu hohe Werte. Andere Thioverbindungen dürfen nicht zugegen sein.

[1] Chem. Listy **51**, 969—973 (1957) [Tschechisch]. Pädagog. Hochsch. Olomouc (Olmütz) (ČSR). — [2] Ružička, E.,: Chem. Listy **51**, 173 (1957); vgl. diese Z. **158**, 365 (1957). O. Pollak v. Emhofen

Zur Bestimmung von Phenolen und Carbonsäuren benutzt I. Gyenes[1] seine früheren Beobachtungen[2], wonach *Azoviolett* in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, z. B. in Pyridin-Aceton, einen zweistufigen Farbenwechsel zeigt. Es ist so in gewissen Fällen möglich, Carboxyl und phenolisches Hydroxyl enthaltende Verbindungen nebeneinander, sogar in derselben Verbindung anwesende beide Gruppen zu bestimmen. Man verwendet so viel Probe, daß zur Titration 6—10 ml 0,1 n Kaliummethylat verbraucht werden, löst die Probe in 30—40 ml einer gegen Azoviolett neutralisierten Mischung von Aceton-Pyridin (85 + 15) und titriert mit 0,1 n Kaliummethylat bis zum Erscheinen der dem ersten Farbenwechsel entsprechenden orangeroten Farbe. Dann wird bis zum Umschlag nach Blauviolett weitertitriert. Die erste Stufe zeigt den Äquivalenzpunkt des Carboxyls, die zweite den des phenolischen Hydroxyls. Azoviolett ist zur differenzierenden Titration solcher Dicarbonsäuren geeignet, deren in Wasser gemessenes Verhältnis der Dissoziationskonstanten nicht weniger als 10^5 ist (Beispiel: Maleinsäure).

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 95 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Kőbányai Gyógyszerárugyár. Budapest (Ungarn). — [2] Gyenes, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 237, 239, 242 (1956). J. Plank

Aromatische N-Alkyl- und N-Alkyl-N-hydroxyalkylamine können nach K. Whetsel, W. E. Roberson und M. W. Krell[1] nebeneinander quantitativ im nahen Infrarot bestimmt werden. Grundlage des Bestimmungsverfahrens sind die ersten Oberschwingungen der O-H und N-H Valenzschwingungen bei 1,4 bzw. 1,5 μ. Wegen des großen Auflösungsvermögens der Spektrometer im nahen Infrarot ist die gegenseitige Überlappung der beiden Banden in verdünnten Lösungen nur unerheblich. — *Durchführung.* Zur Analyse wägt man 1 g der Probe in einen 50 ml-Meßkolben ein, füllt mit Tetrachlorkohlenstoff bis zur Marke auf und mißt die Absorption von 1300—1600 mμ in 10 cm-Küvetten gegen Tetrachlorkohlenstoff als Vergleichslösung. Nach der Korrektur des Untergrundes wird das Signal- zu Untergrundverhältnis bei 1405 bzw. 1492 mμ gemessen und mit den Werten in die vorher aufgestellte Eichkurve eingegangen. Bei Gehalten unter 10% N-Äthylanilin sind Einwaagen von 5 g in 50 ml Ausgangslösung notwendig. Bei sehr kleinen Gehalten des sekundären Amins (bis zu 0,05%) ist das Differentialverfahren zweckmäßig, wobei als Vergleichslösung eine 10%ige Lösung der reinen Oxyverbindung in Tetrachlorkohlenstoff benutzt wird. Das Beersche Gesetz ist beim *N-Äthylanilin* erfüllt, beim *N-Äthyl-N-2-hydroxyäthylanilin* machen sich bei höherer Konzentration die Wasserstoffbrückenbindungen bemerkbar. Eine Gegenüberstellung der Eichkurven der reinen Komponenten und der Mischungen ergibt bis zu 2%igen Lösungen keine gegenseitige Beeinflussung. Weiterhin läßt sich dieses Verfahren auf *Toluidin*derivate der gleichen Art übertragen. Die Verff. benutzen für ihre Messungen ein Cary Spektralphotometer Modell 14.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1006—1009 (1957). Eastman Co., Kingsport, Tenn. (USA). H. Specker

Über die papierchromatographische Trennung von Hydrazoverbindungen voneinander berichten M. Večeřa, J. Petránek und J. Gasparič[1]. Als stationäre Phase dient Formamid oder Dimethylformamid, als bewegliche Phase Cyclohexan oder Benzol, die Entwicklung erfolgt durch Besprühen mit salzsaurer p-Dimethylaminobenzaldehydlösung. Die Hydrazoverbindungen bilden gelbe bis orangegelbe oder orangerote Flecken, die im UV-Licht mit charakteristischen Farben fluorescieren. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 0,5 μg der Hydrazoverbindung. Die Analyse dauert nicht länger als 20 min. Folgende Trennungen sind mit Erfolg durchgeführt worden: *Hydrazobenzol—4-Methylhydrazobenzol; 2 Methylhydrazobenzol—4,4'-Hydrazotoluol; 2,2'-Hydrazotoluol—1,1'-Hydrazonaphthalin* (alle Trennungen am besten mit Dimethylformamid-Cyclohexan); *p-Acetylaminohydrazobenzol—p-Benzoylaminohydrabenzol—N-Acetylhydrazobenzol* (mit Formamid-Benzol). Zur Reinigung der technischen Hydrazoverbindungen eignet sich die Chromatographie auf Silicagel. — *Ausführung. Papierchromatographie.* Whatman-Papier Nr. 4 wird durch 25%ige alkoholische Lösung von Dimethylformamid oder 10%ige alkoholische Formamidlösung gezogen und zum Ablaufen der Flüssigkeit 15 min an der Luft aufgehängt. Dann trägt man 0,5—200 μg Probe in 0,1—1%iger alkoholischer oder ätherischer Lösung auf und chromatographiert absteigend bei 20 $\pm$ 1°C mit Cyclohexan oder Benzol, bis die Lösungsmittelfront 28—30 cm durchlaufen hat. Dann besprüht man mit 1%iger Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in alkoholischer Salzsäure (95 Teile Alkohol + 5 Teile konz. Salzsäure), wobei sich die Farbe meist sofort entwickelt. Zur Überwachung der Benzidinfabrikation werden aliquote Teile der Probe mit Lauge alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird chromatographiert. — *Reinigung der Hydrazoverbindungen auf Silicagel.* 60 g Silicagel werden mit Dimethylformamid gesättigt und mit Petroläther in eine Röhre von 25 mm$\varnothing$ eingeschlämmt. Zur Trennung löst man 2 g der Hydrazoverbindung in möglichst wenig Dimethylformamid (1 ml), mischt mit

Silicagel bis zur Sättigung und bringt auf die Säule. Man entwickelt zunächst mit 200 ml Petroläther und dann mit Petroläther-Benzol (4 : 1). Es werden Fraktionen zu 100 ml aufgefangen, papierchromatographiert, gleiche Fraktionen werden vereinigt. Die erhaltenen Hydrazoverbindungen werden aus Petroläther umkristallisiert.

[1] Chem. Listy **51**, 1553—1554 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). A. KURTENACKER

Über die polarographische und oscillographische Unterscheidung von Estern der Phthalsäuren berichtet A. RYVOLOVÁ[1]. In einer Pufferlösung von p_H 9—10 (Borat-Puffer, Britton-Robinson-Universal-Puffer, 0,05n Borax) lassen sich auf Grund der genügend unterschiedlichen Halbstufenpotentiale (siehe unten) Dimethylphthalat neben Dimethylterephthalat(I) und Dimethylisophthalat(II), ferner II neben Trimethyltrimesinat bestimmen. Die Stufe von I fließt mit der ersten Stufe von II zusammen, aus dem bekannten Verhältnis der beiden Stufen von II und der Verstärkung der ersten Welle läßt sich der I-Gehalt ermitteln. Die Stufenhöhen sind bei allen Stoffen der Konzentration des Depolarisators direkt proportional und sie beeinflussen sich gegenseitig nicht. Die Monoester der Phthalsäure geben eine für die Bestimmung bei p_H 2—3 geeignete Reduktionsstufe. Monomethylterephthalat(III) wird bei etwa p_H 10 bei einem um ungefähr 250 mV negativeren Potential als I reduziert, wodurch beide Stoffe nebeneinander bestimmt werden können. Die Halbstufenpotentiale der einzelnen Stoffe sind: Monomethylphthalat —1,29 V (p_H 2,9); Dimethylphthalat —1,76 V (p_H 9,8), II —1,52 und —1,86 V (p_H 9,8); I —1,56 V (p_H 9,8); III —1,82 V (p_H 9,8); Trimethyltrimesinat —1,72 (p_H 9,8) (alle Potentiale gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Auf den oscillographischen Kurven $dE/dt - E$ geben alle Diester bei p_H 10 Kathodeneinschnitte bei verschiedenen Potentialen und lassen sich voneinander gut unterscheiden.

[1] Chem. Listy **51**, 1201—1202 (1957) [Tschechisch]. Akad. Wiss. Prag (ČSR). O. POLLAK v. EMHOFEN

Zur Bestimmung von Terephthalsäure neben p-Toluylsäure eignet sich nach J. VALCHA[1] die Titration mit alkoholischer Natronlauge in einem Medium von Pyridin. Bei elektrometrischer Titration erhält man zwei Maxima auf der Titrationskurve. Das erste Maximum entspricht dem Verbrauch für beide Carboxylgruppen der Terephthalsäure. Die Differenz zwischen erstem und zweitem Maximum ergibt die Menge der p-Toluylsäure. Bei der Titration zum 2. Maximum mit alkoholischer Natronlauge ist der Verbrauch gegenüber dem theoretischen Wert immer etwas zu niedrig. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß der ausfallende Niederschlag der Natriumsalze der Terephthalsäure freie p-Toluylsäure adsorbiert. Man kann den Fehler vermeiden, wenn man in einer besonderen Probe mit alkoholischer 0,1 m Tetramethylammoniumlösung titriert. Dabei entsteht kein Niederschlag. Der Verbrauch entspricht der Summe von Terephthalsäure und p-Toluylsäure. — Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung der *Oxydationsprodukte von p-Xylol.* Das noch vorhandene p-Xylol stört nicht, ebensowenig stören der Methylester der p-Toluylsäure und der Dimethylester der Terephthalsäure. Diese können gesondert untersucht werden, indem man sie verseift und die freien Säuren isoliert. Starke Mineralsäuren (Schwefel-, Salzsäure) stören nicht, weil sie vor den organischen Säuren neutralisiert werden; dagegen müssen andere organische Säuren abwesend sein. — *Ausführung.* Man löst eine 0,1—0,3 g der Säuren entsprechende Menge Probe in 50 ml Pyridin-Chloroformgemisch (1 : 4) und titriert unter intensivem Rühren

mit alkoholischer 0,1 m Natronlauge an der Antimonelektrode. Zur Potentialeinstellung vor dem zweiten Maximum muß jeweils 1 min gewartet werden.

[1] Chem. Zvesti **11**, 347—350 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). A. KURTENACKER

Polarographische Bestimmung der Derivate von Anthrachinon und Anthron. L. STÁRKA, A. VYSTRČIL und B. STÁRKOVÁ[1] sowie L. STÁRKA und A. VYSTRČIL[2] berichten in 2 Abhandlungen ausführlich über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen des polarographischen Verhaltens verschiedener Derivate, die sich von *Anthrachinon* und seinen Verbindungen mit verdoppeltem Antrachinonkern *(Helianthron, Naphthodianthron)*[1], sowie von *Anthron* und *Bianthronyl*[2] ableiten. Als Grundelektrolyt dient durchweg ein Gemisch von Eisessig mit 10% Schwefelsäure. In Eisessig sind die in Betracht kommenden Stoffe verhältnismäßig gut löslich und Schwefelsäure erniedrigt den spezifischen Leitungswiderstand der Lösungen. Die *Hydroxy-, Methoxy-, Halogen- und Aminoderivate des Anthrachinons*, der *Anthrachinonsulfonsäure* und des *Helianthrons* geben in dem Grundelektrolyten bei der polarographischen Reduktion Diffusionsströme, die häufig mit Adsorptionserscheinungen verbunden sind. Die Reduktion der Stoffe an der Hg-Kathode ist reversibel. Die Grenzströme sind der Konzentration der Depolarisatoren im Gesamtbereich ihrer Löslichkeit im Grundelektrolyten direkt proportional. Die Polarographie eignet sich zur quantitativen Bestimmung der Anthrachinonderivate und wegen der großen Unterschiede in den Halbstufenpotentialen auch zur qualitativen Unterscheidung der verschiedenen Stoffe voneinander[1]. *Anthron* und *Benzanthron* sowie ihre Substitutionsderivate werden zum Unterschied von den Anthrachinonderivaten an der Quecksilbertropfkathode irreversibel reduziert. Sie geben gut ausgebildete kathodische Stufen, die sich zur polarographischen Bestimmung eignen. Bis zur Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ m besteht eine lineare Beziehung zwischen der Höhe des Grenzstroms und der Konzentration des Depolarisators. Die Lösungen der Anthrone in Eisessig sind verhältnismäßig beständig, sie zeigen selbst nach einstündigem Stehen an der Luft noch nicht die Anthrachinonstufe auf dem Polarogramm. Bei den *Bianthronylen* existiert neben der Hauptstufe eine zweite Diffusionsstufe, die bei niederen Konzentrationen gleich hoch und um etwa 400 mV negativer ist als die erste. Bei höheren Konzentrationen sind Kurven oft durch Maxima deformiert[2]. — Die Originalarbeiten enthalten zahlreiche Einzelheiten über den Einfluß der Substituenten auf die Lage der Halbstufenpotentiale, ferner Ergebnisse der Untersuchung der Photodehydrogenisation der Helianthrone[3].

[1] Chem. Listy **51**, 1440—1448 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Chem. Listy **51**, 1449—1452 (1957) [Tschechisch]. — [3] Chromatographische Untersuchungen siehe L. STÁRKA und A. VYSTRČIL, Chem. Listy **51**, 378 (1957), vgl. diese Z. **161**, 52 (1958). A. KURTENACKER

Zur Bestimmung von Nitrocyclohexan eignet sich nach B. L. MOLDAVSKIJ und I. I. IVANOVA[1] die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zu Cyclohexanonoxim und die Rücktitration des gleichzeitig frei gewordenen Jods mit Thiosulfatlösung. — *Ausführung.* Man löst 1—2 g Nitrocyclohexan in 70—80 ml Äthyl- oder Methylalkohol, setzt 10 ml wäßrige KOH-Lösung (1 : 5) hinzu und füllt mit Wasser oder Alkohol auf 100 ml auf. Von dieser Lösung werden 10 ml in den Titrationskolben tropfenweise unter Umschütteln gegeben, der 5 g KJ, 40 ml Wasser und 20 ml Salzsäure (1 : 2) enthält. Nach 1 min wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 274 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). A. v. WILPERT

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. R. Quack, *Energieversorgung von Chemiebetrieben.* 67 Seiten mit 11 Bildern und 5 Tabellen. Carl Hanser Verlag, München 1954.

Die vorliegende Monographie ist ein unveränderter Abdruck des entsprechenden Abschnittes (S. 676—736) im 5. Band der chemischen Technologie von Winnacker-Weingaertner[1]. Es werden behandelt die Voraussetzungen zur Planung, die Versorgungen mit Wasser, mit Wärme durch direkte Befeuerung, die Verbrennungskraftmaschinen, die Versorgungen mit Dampf, Strom, Druckluft, sonstige Verteilungsnetze, die Antriebstechnik, die Energieversorgung der Verkehrsbetriebe, die Nachrichtentechnik, die Instandhaltung und Weiterentwicklung der Energieanlagen und die Abrechnung der Energieversorgung. Bei der Wichtigkeit der erörterten Themen wird es vielen Interessenten willkommen sein, die Monographie unabhängig vom Gesamtwerk der chemischen Technologie erwerben zu können.

[1] Vgl. diese Z. **140**, 447 (1953).

O. Fuchs, *Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik* (Band 2 der von H. Mohler und O. Fuchs herausgegebenen Sammlung: Grundlagen der chemischen Technik. Verfahrenstechnik der chemischen und verwandten Industrien). 496 Seiten mit 98 Abbildungen. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt a. M. 1957. Preis geb. 37,— DM.

In dem vorliegenden Werk sucht der Verf. diejenigen Kapitel der physikalischen Chemie besonders zu berücksichtigen, die für die chemische Technik Bedeutung haben. Das sind die Vorgänge an den Phasengrenzflächen, die Reaktionen mit festen Phasen und das Verhalten der Mischphasen. Das chemische Gleichgewicht und die chemische Kinetik müssen natürlich hier ebenso wie in jeder physikalischen Chemie im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen. Das klar geschriebene Werk, in dem immer wieder auf die besonderen Gegebenheiten in einzelnen Industrien eingegangen wird, ist für jeden Chemiker interessant. Die Art der Darstellung ermöglicht aber auch dem Ingenieur ein verständnisvolles Studium.

R. König, *Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen.* (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, herausgegeben von R. Pummerer, Neue Folge Nr. 54). XI, 132 Seiten mit 7 Figuren, 167 Röntgenbildern und 28 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956. Preis geheftet 24,50 DM, Ganzleinen 27,— DM.

Das vorliegende Werk enthält im Textteil eine röntgenographisch-kristallographische Einführung und anschließend kristallographische Angaben über die verschiedenen anorganischen Pigmente. Der Verf. hat die Röntgenstruktur aller dieser Pigmente nach dem Debye-Scherrer-Verfahren untersucht. Die Ergebnisse sind in 167 Röntgenbildern wiedergegeben.

AGFA, Aktiengesellschaft für Photofabrikation: *Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen-München.* Band I. VIII, 338 Seiten mit 221 zum Teil mehrfarbigen Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. Preis 48,— DM.

Unter der Redaktion von J. Eggert erschienen vor dem Kriege 6 Bände der „Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung Agfa". Diese Veröffentlichungsreihe wird jetzt von der Filmfabrik Wolfen fortgesetzt. Die auf westdeutschem Gebiet liegenden Werke der

Agfa, die Photopapierfabrik in Leverkusen und das Agfa Camera-Werk in München berichten in den „Mitteilungen" über ihre Forschungsergebnisse. Der vorliegende 1. Band umfaßt 25 Originalbeiträge, die sich unter anderem mit der Theorie des photographischen Prozesses, der Emulsionsherstellung, Sensitometrie und Entwicklung, Sensitometrie und Diffusionslichthof, Farbenphotographie, Magnettonverfahren und der Verwendung der Photographie beim Fernsehen beschäftigen.

Th. H. Durrans, *Solvents* (4. Band der von E. H. Tripp gegründeten Sammlung von Monographien aus der angewandten Chemie). Siebente, neu bearbeitete Auflage. XV, 244 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1957. Preis 30 sh.

Das im Jahre 1930 erstmalig erschienene Lösungsmittelbuch von Durrans hat sich bald zu einem viel benutzten Nachschlagwerk entwickelt, von dem auch bereits eine deutsche Übersetzung auf Grund einer früheren englischen Ausgabe erschienen ist. Die verhältnismäßig wenigen Lösungsmittel und Weichmacher, die vor einem Vierteljahrhundert für die damaligen Celluloselacke genügt haben, sind inzwischen stark vermehrt worden und diesem Fortschritt hat das Buch von Durrans in seinen verschiedenen Neuausgaben Rechnung getragen. Das Werk besteht aus 2 Teilen. Der erste allgemeine Teil behandelt die wesentlichen Charakteristiken der Lösungsmittel, wie Lösungskraft, Flüchtigkeit, Viscosität, Entflammbarkeit, Giftigkeit usw. Ein besonderes Kapitel betrifft die Weichmacher. Im 2. Teil werden die einzelnen Lösungsmittel und Weichmacher nach ihren Eigenschaften und ihrer Anwendbarkeit beschrieben. Es handelt sich um etwa 130 Lösungsmittel aus den Gruppen der Kohlenwasserstoffe, Nitroparaffine, Alkohole und deren Äther, Ketone, Ester, Glykole und deren Äther, Cyclohexanderivate, Chlorverbindungen und Furane. Die nahezu 80 Weichmacher haben sehr verschiedenartige Zusammensetzung. Der Anhang des Buches enthält wertvolle Tabellen, außerdem ein oft sehr erwünschtes ausführliches Verzeichnis der Handelsnamen der verschiedenen Lösungsmittel und Weichmacher.

W. Reppe: *Polyvinylpyrrolidon* (Nr. 66 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik"). 72 Seiten mit 12 Abbildungen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1954. Preis 9,20 DM.

Der Verf. berichtet in der vorliegenden Schrift erschöpfend über das von ihm entwickelte Polyvinylpyrrolidon, das sich in kurzer Zeit als sehr wertvolles, vielseitig anwendbares Produkt erwiesen hat. Nach Schilderung der Entwicklungsgeschichte werden die Synthese, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polyvinylpyrrolidons und dann ausführlich seine Anwendungsmöglichkeiten in der Textil- und Kunststoffchemie, in der Kosmetik und besonders in der Medizin erörtert. Die analytischen Bestimmungsmethoden werden in einem eigenen Kapitel behandelt. Den Abschluß der ausgezeichneten Monographie bildet ein ausführliches Schrifttumsverzeichnis mit 283 Literaturzitaten. A. Kurtenacker

Atmosphärische Luft. F. D. Krivoručko[1] beschreibt ein *photometrisches Verfahren zur Bestimmung der Dämpfe einiger Alkylchlorsilane:* Methyltrichlorsilan CH_3SiCl_3, Dimethyldichlorsilan $(CH_3)_2SiCl_2$, Äthyltrichlorsilan $C_2H_5SiCl_3$, Diäthyldichlorsilan $(C_2H_5)_2 \cdot SiCl_2$ und des Arylchlorsilans Phenyltrichlorsilan $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ in der Luft. Für die Probeentnahme werden 2 Mikroabsorptionsgefäße mit je 0,5 ml 2%iger Tetramethyldiaminobenzophenonlösung in Anilin sowie mit je 0,5 ml Petroläther oder Benzin (Fraktion 40—100° C) hintereinander geschaltet. Die zu prüfende Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 0,5 Liter/min hindurchgesogen. Für die Bestimmung des Arylchlorsilans werden die beiden Absorptionsgefäße mit 1 ml bzw. 0,5 ml Benzol beschickt und die Luft hindurchgeleitet, wobei

gekühlt wird (die Temperatur soll nicht über + 6° C steigen). Bei der Bestimmung des Phenyltrichlorsilans werden noch 10 mg wasserfreies $AlCl_3$ zugegeben. Die Reagensgläser werden 30 sec in einem Wasserbad auf 85° C erhitzt, dann setzt man je 0,5 ml 3%ige (gesättigte) Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon (in Benzol) hinzu, erwärmt nochmals 30 sec und colorimetriert. — Die Färbungen sind rotorange bei einem Gehalt von 5 mg und höher, Bruchmilligramme färben nur gelborange. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt 0,01 mg/ml. Die Färbung mit Phenyltrichlorsilan ist stabil (3—4 Std), jene mit Alkylchlorsilanen verschwindet nach 15—30 min, welcher Umstand eine Trennung beider Chlorsilane ermöglicht. — Orthokieselsäureäthyläther und HCl-Dämpfe stören nicht, hingegen stört $SiCl_4$ die Reaktion mit 2%igem Tetramethyldiaminobenzophenon, während es bei bis 3 mg $SiCl_4$ die Reaktion mit $AlCl_3$ und Benzollösung des Tetramethyldiaminobenzophenons nicht störend beeinflußt. Vor dem Colorimetrieren verdünnt man entsprechend mit Benzin. Die Färbung wird mit Standardlösungen verglichen. Zum Verdünnen eignet sich jedoch CCl_4 besser, da Petroläther die Vertiefung der Färbung durch Bildung einer Schutzschicht verhindert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 247—251 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Arbeitshyg. Berufserkr., Moskau. A. v. Wilpert

Wasseruntersuchung. A. I. Šatenštejn und Ja. M. Varšavskij[1] erläutern in Fortführung ihrer Untersuchungen über die *Isotopenanalyse des Wassers*[2] ein Verfahren, das in Verbindung mit dem Tropfenverfahren[2] die getrennte Bestimmung der schweren Isotopen sowohl des Sauerstoffs als auch des Wasserstoffs im Wasser ermöglicht. Das zu prüfende Wasser wird bei 450° C über reduziertes Eisen geleitet, wobei sich der Sauerstoff (einschließlich ^{18}O) mit dem Eisen verbindet, während der Wasserstoff (+ Deuterium) entweicht. Anschließend wird das Eisen mit Wasserstoff bekannter Isotopenzusammensetzung behandelt, wobei rekuperiertes Wasser entsteht, das das ganze ^{18}O aufnimmt. Aus der gemessenen Dichtedifferenz der Wasserprobe vor und nach der Rekuperation wird der Deuteriumgehalt ermittelt, während der Gehalt an ^{18}O aus der Dichtedifferenz von Prüfwasser und Standardwasser bestimmt wird. Ein etwaiger Gehalt an ^{17}O ($H_2{}^{17}O$) wird als praktisch bedeutungslos vernachlässigt. Man erhält für geringe Gehalte an O-Isotopen bei hohem D-Gehalt brauchbare Werte. Bei einer Einwaage von 0,3—0,5 ml Wasser wird durch die Dichtebestimmung eine Genauigkeit von 0,02—0,05% erzielt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 236—239 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Physikochem. Karpov-Inst., Moskau. — [2] Vgl. diese Z. **159**, 360 (1958). A. v. Wilpert

In einer weiteren Mitteilung beschreiben A. I. Šatenštejn, Je. A. Jakovleva, S. F. Suzdalceva und N. P. Antipova[1] ausführlich die Analysenoperationen zur vollen Isotopenanalyse von Wasser, bei denen die Dichte des Wassers nach dem Tropfenverfahren vor und nach dem Normalisieren des Isotopenbestandes an Sauerstoff gemessen wird. Zur Normalisierung wird ein Gemisch des Prüfwassers mit Luftsauerstoff über Manganoxyd bei Glühtemperatur geleitet und zwar bei 750° C, wenn die Konz. an ^{18}O 3,5 Atom-% beträgt; bei geringerer Konz. des ^{18}O (0,5%) genügt ein Erhitzen auf 500° C. Die Kontaktmasse wird durch Fällen von Mangannitrat mit Ammoniak, Filtrieren, Trocknen, Pressen, Nachtrocknen (120° C) und Glühen (4—6 Std bei 450° C im O_2-Strom) bereitet. Bei einfacher Apparatur und gebräuchlichen Reagentien dauert die Operation nur $1^1/_2$—$2^1/_2$ Std, die Einwaage beträgt 2—8 ml Wasser (mit steigendem Gehalt an schweren Isotopen ansteigend) und ermöglicht in halbmikrometrischer Ausführung eine volle Isotopen-

bestimmung beim Gehalt von 0—100 Atom-% Deuterium und 0—3,5% an schweren Sauerstoffisotopen. Eine Auswahl von 29 Beleganalysen illustriert die Ergebnisse zahlreicher Versuche.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 398–401 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Physikochem. Karpov-Inst., Moskau. A. v. WILPERT

Ein Apparat zur Bestimmung des Gasgehalts in Metallen nach der Vakuumschmelzmethode wird von Z. M. TUROVCEVA, N. F. LITVINOVA, G. V. MICHAILOVA, A. S. NOSKOV und R. Š. CHALITOV[1] beschrieben. Die Öfen (2 Typen) ermöglichen ein Erhitzen auf über 2000° C. Die Tiegel werden ohne Unterbrechung des Vakuums beladen. Verwendung von Quarz- statt Graphitröhren vermindert den Gasgehalt des Blindversuchs und steigert die Empfindlichkeit des Apparats, dessen Arbeiten mit *Ti*, *W*, *Mo* und *Nb* erprobt wurde, wobei die Entgasung 2–3 Std dauerte (bei Ti etwas länger). Bei der Gasanalyse läßt man den Wasserstoff durch ein Palladiumfilter diffundieren, das mit einer W-Spirale auf 600–700° C erhitzt wird. CO wird durch CuO zu CO_2 oxydiert und in flüssigem N_2 kondensiert, N_2 wird aus dem Restdruck ermittelt, O_2 aus der Druckdifferenz vor der Oxydation und nach dem Ausfrieren wie auch aus der Druckmessung des CO_2 nach dem Abpumpen von N_2 und dem Wiedererwärmen des Ausfriergefäßes. Auch die Hg-Dämpfe werden durch Ausfrieren (in flüssigem N_2) eingefangen. Die geringen Blindwerte (0,01 ml in 15 min bei 1800° C) ermöglichen noch die Bestimmung von 10^{-4}% H_2 bzw. 10^{-3}% O_2 und N_2.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 208—213 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. WILPERT

G. V. MICHAILOVA, Z. M. TUROVCEVA und R. Š. CHALITOV[1] beschreiben die *Bestimmung des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in Molybdän, Wolfram und Niob* mit Hilfe des vorstehend angegebenen Apparates. Die Metallproben werden im Eisenbad erhitzt, das erhalten wird, indem man 13—15 g Eisen im Tiegel 1 Std bei 1800° C im Vakuum entgast. Ohne das Vakuum zu unterbrechen, werden 2—3 g Molybdän oder je 1—1,5 g Wolfram oder Niob (mit CCl_4 vorgewaschen) in den Tiegel gebracht und, im Eisenbad untergetaucht, 15 min bei 1650° C erhitzt. Die Extraktion der Gase ist vollständig. Vor dem Einbringen einer neuen Probe muß nach Zusatz von 3—4 g Eisen wieder entgast werden. Im selben Tiegel können bis 6 Proben analysiert werden. Auch Nitride (Mo, Nb) geben ihren gesamten Stickstoff bei diesem Verfahren ab. Die mittleren quadratischen Fehler betragen ± 14—33%, die Empfindlichkeiten für H_2 10^{-4}%, für N_2 und O_2 10^{-3}%.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 338—341 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).
A. v. WILPERT

Zur Bestimmung des von Metallen eingeschlossenen Wasserstoffs beschreiben M. KOTYK, J. K. MAGOR und H. M. DAVIS[1] eine Apparatur, bei der die zu untersuchende Metallprobe bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von bekanntem Druck und Volumen in Berührung steht. Man erhitzt nacheinander auf verschiedene Temperaturen und mißt bei Einstellung des Gas-Metall-Gleichgewichtes die jeweils resultierenden Druck-Volumen-Produkte. Mit Hilfe von Vergleichsdaten, die unter gleichen Bedingungen an einer gleich großen (keinen Wasserstoff einschließenden) Gasprobe erhalten werden, lassen sich für die verschiedenen Temperaturen die Wasserstoff-Okklusionen berechnen. Einzelheiten sind dem mit 3 Abbildungen versehenen Original zu entnehmen.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 153–155 (1957). Pennsylvania State Univ. (USA).
H. GARSCHAGEN

Über die chelatometrische Zinnbestimmung in kupferhaltigen Legierungen berichten J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND[1]. Zinn(II)- und (IV)-ionen bilden im p_H-Bereich 1—6 stabile Komplexe mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA), dessen Überschuß entweder nach den Angaben von I. SAJO[2] mit Zinksalzlösung unter Verwendung des Indicatorsystems 3,3′-Dimethylnaphthidin-Hexacyanoferrat-(II)/(III) oder nach J. KÖRBL u. Mitarb.[3] mit Thoriumnitrat gegen Xylenolorange zurücktitriert werden kann. Durch Anwendung von Maskierungsmitteln können Störungen weitgehend ausgeschaltet werden. Eine jodometrische Kupferbestimmung kann mit der Zinnbestimmung kombiniert werden. Die Methode läßt sich in abgeänderter Form auch auf Zinnlegierungen übertragen. — *Arbeitsvorschriften.* Von *Zinnbronzen* und *Geschützmetallen (Gun Metals)* löst man *zur Zinnbestimmung* 0,25 g in 3 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 5 -10 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung. Man versetzt mit 0,01 m ÄDTA-Lösung (Na-Salz) im Überschuß (10 mg Zinn verbrauchen 8,5 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung), gibt 20 ml gesättigte Thioharnstofflösung hinzu und stellt durch Zugabe von 2—5 g Ammoniumacetat auf den p_H-Wert 2 ein. Nach Zugabe von 3 Tr. 0,2%iger wäßriger Xylenol-Orangelösung titriert man mit 0,01 m Thoriumnitratlösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot. — Zur *gleichzeitigen Bestimmung von Kupfer und Zinn* löst man 0,5 g Probe in 10 ml Salpetersäure (1:1) und 5—6 Tr. konz. Salzsäure. Nach Zugabe von etwa 0,05 g Sulfaminsäure kocht man bis zur Zerstörung der Stickoxyde, versetzt mit 3—5 g Kaliumjodid und titriert mit gegen Kupfer eingestellter Natriumthiosulfatlösung (1 ml ~ 10 mg Cu) unter Zugabe von Stärke. Kurz vor dem Umschlag gibt man etwa 0,1 g Kaliumrhodanid zu und titriert weiter, bis keine Farbänderung mehr auftritt. Die austitrierte Lösung wird zur Zinnbestimmung mit überschüssiger ÄDTA-Lösung versetzt und wie oben weiter behandelt. — Von *Zinnlegierungen* löst man zur *Zinnbestimmung* 0,5 g in einem 250 ml-Meßkolben in 15 ml konz. Salzsäure und 5 -10 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung. Nach Zugabe von 50 ml Wasser erhitzt man bis zum Vertreiben des Chlors und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. 25 ml dieser Lösung (= 0,05 g Einwaage) versetzt man in einem 400 ml-Becherglas mit 0,01 m ÄDTA-Lösung im Überschuß, erhitzt zum Sieden, verdünnt zu 50 ml und kühlt ab. Durch Zugabe von etwa 5 g Ammoniumacetat bringt man auf p_H 5, gibt 1 Tr. Hexacyanoferrat(II)/(III)-Lösung (20 ml 10%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)- und 5 ml 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung werden zu 100 ml verdünnt; die Mischung ist täglich frisch anzusetzen) sowie 5 Tr. 3,3′-Dimethylnaphthidinlösung (0,3%ig in Eisessig) hinzu und titriert überschüssiges ÄDTA mit 0,01 m Zinkacetatlösung zurück. Nach Zugabe von 5 g Ammoniumfluorid erhitzt man zum Sieden, kühlt ab und titriert weiter mit 0,01 m ÄDTA-Lösung. Bei beiden Titrationen muß in der Nähe des Endpunktes die Zugabe tropfenweise erfolgen (10 -15 sec Wartezeit vor jeder weiteren Zugabe). — 9 Beleganalysen von verschiedenen Legierungen zeigen bei Zinngehalten von 0,50—41,4% eine mittlere Abweichung von rel. 0,5%.

[1] Chemist-Analyst **46**, 34—37 (1957). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland). — [2] Acta. chim. Acad. Sci. hung. **6**, 251 (1955); vgl. auch diese Z. **155**, 202 (1957). — [3] KÖRBL, J., R. PŘIBIL u. A. EMR: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). H. GARSCHAGEN

Zum raschen spanlosen Nachweis des Aluminiums in einigen Legierungen empfiehlt R. B. GOLUBCOVA[1] das Reagens *Arsenazo*[2], das in reinen Lösungen noch 0,05 μg Al/ml bei einer Grenzverdünnung 1:30000000 zu erfassen gestattet. Auf die entfettete abgeschmirgelte Oberfläche der Legierung wird 1 Tropfen konz. Salzsäure (bei Ni-Al-Legierungen 1 Tropfen Königswasser) aufgetragen und nach

1—2 (2—4) min abgespült. Man dampft die Lösung ein, setzt 3 Tropfen Wasser, 1 Tropfen konz. Salzsäure und 8 Tropfen 0,005%iger Arsenazolösung, ferner 8 Tropfen 25%iger Urotropinlösung hinzu. Der Übergang der Rosafärbung in Violett zeigt Al an. — Man unterscheidet mit dieser Probe Mg- und Ni-Legierungen von den reinen Metallen, soweit die Legierungen wenigstens 4% Al enthalten. Al wird auch in FeAl-Legierungen (12% Al) nachgewiesen, jedoch muß das Fe^{3+} vor der Prüfung mit 2 Tropfen 10%iger Ascorbinsäurelösung reduziert werden. Blindproben sind notwendig.

[1]Ž. anal. Chim. **12**, 420 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Metallurg. Bajkov-Inst., Moskau. — [2] Kuznecov, V. I., und R. B. Golubcova: Zavodskaja Laborat. **22**, 161 (1956); vgl. diese Z. **156**, 383 (1957).

A. v. Wilpert

Die Bestimmung von Molybdän in Titanlegierungen durch Fällung aus homogener Lösung mit Thioacetamid beschreiben W. N. McNerney und W. F. Wagner[1]. Die entstehenden Molybdänsulfidniederschläge zeichnen sich durch leichte Filtrierbarkeit aus, was zu einer Zeitverkürzung der Analyse führt. — *Arbeitsweise.* 1 g der Legierung wird in einer geräumigen Platinschale mit 10 ml Wasser, 2 ml Schwefelsäure (D 1,84) und langsam mit 5 ml 48%iger Flußsäure versetzt. Nach dem Lösen verdünnt man auf etwa 60 ml, gibt 2 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu und erhitzt (verdampfendes Wasser ersetzen!) bis zur Entfärbung der Lösung. Nach dem Erkalten verdünnt man auf etwa 120 ml, führt in einen Kolben über und versetzt bei Anwesenheit von Wolfram mit einer Lösung von 5 g D-Weinsäure in 30 ml Wasser. Man bringt mit Wasser auf ein Volumen von etwa 175 ml, löst 1 g Thioacetamid in dieser Lösung, erhitzt und hält 1 Std auf 100° C. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der inzwischen klar abgesetzte Niederschlag von Molybdänsulfid durch einen bei 650° C konstant geglühten Porzellanfiltertiegel abgesaugt, mit Waschflüssigkeit (2 ml konz. Schwefelsäure + 1 g Weinsäure [wenn W vorhanden] in 100 ml) gewaschen und 60—90 min bei 650° C verglüht. — Die Beleganalysen zeigen bei Molybdängehalten von 1,00—3,11% eine durchschnittliche Abweichung von 0,03%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1177—1178 (1957). Univ. Lexington, Ky. (USA).

H. Garschagen

Die Bestimmung des Niobs in Anwesenheit großer Titanmengen kann nach A. I. Ponomarev und A. Ja. Šeskolskaja[1] rasch und genau durch Fällung mit Tannin aus salzsaurer Lösung erfolgen, wenn man das Titan durch Zusatz von Ascorbinsäure komplex in Lösung hält. — *Ausführung.* 0,5 g fein gepulverte Titanschlacke (Perovskit) wird im Pt-Tiegel (organische Stoffe sind vorher durch 20 bis 30 min langes Erhitzen auf 600—700° C zu verbrennen) mit 2—3 ml Schwefelsäure (1:1) und 4—5 ml Fluorwasserstoffsäure auf dem Sandbad bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen erhitzt (10—15 min). Nach dem Abkühlen gibt man 2—3 ml Wasser zu und dampft fast bis zur Trockne ein. Dann setzt man 5 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure (D 1,19) zu, erhitzt 5—10 min, versetzt mit 0,1 g Ascorbinsäure, 2 g NH_4Cl, verdünnt mit Wasser auf 180 ml, erwärmt auf 50° C und fällt das Niob tropfenweise mit 10—20 ml frischer 1%iger Tanninlösung. Nach dem Eintrüben wird etwas Filterbrei zugesetzt und 2—3 Std auf 50° C erwärmt. Man filtriert nach dem Abkühlen (Weißband), und wäscht 6—8mal mit 4%iger Salzsäure, verascht und verglüht den Niederschlag 5—7 min bei 1000° C. Nach dem Wägen wird der reinweiße Niederschlag mit 0,5—1 g $K_2S_2O_7$ geschmolzen, die Schmelze wird in 20 ml 5%iger Schwefelsäure gelöst. Man gibt 1—2 Tropfen H_2O

zu und mißt die etwa entstandene, von Titan herrührende Gelbfärbung. Das entsprechende TiO_2-Gewicht ist vom Nb-Gewicht abzuziehen. Bei Graufärbung (größere Ti-Mengen) muß nochmals mit H_2SO_4+HF behandelt und mit HCl +Ascorbinsäure +Tannin umgefällt werden. Im umgefällten Nb_2O_5 wird die Ti-Menge erneut mit H_2O_2 colorimetrisch bestimmt und abgezogen. Im Nb_2O_5 der 13 Beleganalysen wurden höchstens 0,2 mg TiO_2 gefunden.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 355–358 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Bajkov-Inst. f. Metallurgie, Moskau. A. v. Wilpert

Aktivierungsanalyse von Fremdmetallspuren in Wolfram mit Hilfe eines Scintillationsspektrometers. J. F. Cosgrove und G. H. Morrison[1] bestimmen *Arsen, Zink, Eisen, Molybdän und Kupfer in Wolfram* durch Messung der charakteristischen γ-Strahlen nach Neutronenbeschuß. Die Proben (50–100 mg) werden 3 Tage in einem Reaktor mit einem Neutronenfluß von etwa $3{,}4 \times 10^{12}$ Neutronen/je $cm^2 sec$ bestrahlt. Da unter Beschuß von Neutronen verschiedene radioaktive Wolframisotope entstehen und Wolfram in großem Überschuß vorhanden ist, wird es mit α-Benzoinoxim nach einem modifizierten Verfahren von H. B. Knowles[2] von den Spuren abgetrennt. Da u. a. neben Wolfram auch Molybdän mit α-Benzoinoxim ausfällt, wird aus dem Niederschlag Molybdän als Thiocyanatkomplex mit Butylacetat extrahiert und schließlich die noch verbliebene Wolframverunreinigung nach H. Yagoda und H. A. Fales[3] gefällt. Einzelheiten der chemischen Spurenanreicherung entnehme man dem Original. Da die maximalen Energien der γ-Strahlen von Molybdän-99 und Wolfram-187 mit dem Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden können, wird für Molybdän der Abfall der Aktivität gemessen. Die Empfindlichkeit der Methode wird für viele Elemente zwischen 0,001 und 1 μg angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1017–1019 (1957). Chemistry Lab., Sylvania Electric Products Inc., Flushing, N. Y. (USA). — [2] Bur. Standards J. Res. **9**, 1 (1932). — [3] J. Amer. chem. Soc. **58**, 1494 (1936); vgl. diese Z. **111**, 416 (1937/38). F. Rosendahl

Analyse von Rückständen aus Roheisen und Gußeisen. Nach einem Überblick über neuere Arbeiten zur elektrolytischen Auflösung von Eisenlegierungen und zur Analyse der dabei verbleibenden Rückstände, berichten A. Wittmoser, H. Bocks-hammer und W. D. Gras[1] ausführlich über eigene Versuche. Die Proben werden bei einer Stromdichte von etwa 0,02 A/cm^2 und einer Frequenz von 2 Hz in einem wäßrigen Elektrolyten aufgelöst, der 0,5% Natriumcitrat, 1,2% Kaliumbromid und 0,6% Kaliumjodid enthält. Die experimentelle Anordnung ist so, daß die unlöslichen Teile auf ein Cellafilter fallen und dort gesammelt werden können. Aus dem Rückstand wird der Zementit magnetisch abgetrennt, während Graphit und Oxyde durch Flotation voneinander isoliert werden. Dazu wird unter sehr kräftigem Rühren der nichtmagnetische Anteil des Rückstandes in die Flotationslösung eingetragen, wobei der Graphit oben bleibt, während die Oxyde zu Boden sinken. Mit dem Mikroskop kann die Vollständigkeit der Trennung verfolgt werden, gegebenenfalls muß sie wiederholt werden. — Die Flotationslösung wird erhalten aus 100 ml Wasser und 0,1–0,2 ml einer Lösung von 5 Tropfen „Carbinol" und 2 Tropfen „Sapinol" in 100 ml Benzol.

[1] Rev. Métallurgie **54**, 369–382, 419–432 (1957). Hüttenwerke Gelsenkirchen. G. Denk

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Molybdän in Ferromolybdän empfiehlt S. Mizoguchi[1] die übliche Reduktion mit Zinn(II)-chlorid jedoch ohne Zugabe von Thiocyanat. — *Arbeitsweise.* Die Probe (0,1 g) wird in einem 300 ml-

Becher mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) und etwa 2 ml Salpetersäure (D 1,4) auf einem Sandbad bei 300—350° C bis zum Auftreten weißer Schwefelsäurenebel eingedampft. Man läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt weiter auf etwa 80 ml, kühlt erneut, gibt 0,2 ml $CuSO_4$-Lösung (1 mg Cu/ml) und unter Schütteln 10 ml 10%ige $SnCl_2$-Lösung zu. (Enthält die Probe mehr als 0,2% Kupfer, wird keine $CuSO_4$-Lösung zugegeben.) Man füllt mit Wasser zur Marke auf, wartet etwa 2 min und mißt danach die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 470 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—90 mg Molybdän folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Analysendauer beträgt etwa 20 min.

[1] Jap. Analyst **6**, 376—381 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyo Denkyoku Kogyo Co. (Japan). K. Machner

Bromhelianthinverfahren zur Bestimmung des Mangans in hochlegierten Stählen und Duralumin. Das von L. G. Gein[1] (Hein?) entwickelte Verfahren beruht darauf, daß das zu bestimmende Mangan zu Permanganat oxydiert wird, das aus KBr Brom freimacht. Das Brom wird mit Helianthinlösung titriert. — *Ausführung.* 0,2 g Stahl (0,1—1,5% Mn) werden im Säuregemisch aufgelöst, und zwar Gußeisen, einfache und niedriglegierte Stähle sowie Duralumin in 20—30 ml Gemisch [200 ml konz. H_2SO_4 + 50 ml H_3PO_4 (D 1,62) im Liter]. Hochlegierte Stähle (W, V-, Co- u. a.; bei Co-W-Stählen wird vor dem HNO_3-Zusatz ein solcher von 5 ml m NH_4-Persulfatlösung empfohlen) werden in 20—30 ml des Gemisches [250 ml konz. H_2SO_4 + 200 ml H_3PO_4 (D 1,62) im Liter] gelöst. Nichrom wird in 10 ml Königswasser oder konz. Salzsäure gelöst, dann setzt man 20 ml Schwefelsäure hinzu und dampft bis zum Auftreten der weißen Dämpfe ein. Messing und Bronze werden in 25—30 ml Salpetersäure (2:3) gelöst. In allen Fällen, in welchen noch keine HNO_3 zur Auflösung zugefügt war, setzt man sie nun hinzu, bis das Schäumen aufhört und Aufhellung erfolgt. Man erhitzt zwecks Entfernung der Stickoxyde, verdünnt auf 100 ml, erhitzt auf 80° C, setzt 2—4 Tropfen 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (je nach der Mn- und Cr-Menge), ferner 10—30 ml 1 m Ammoniumpersulfatlösung hinzu, erhitzt bis zur energischen Zersetzung des Persulfats und stellt warm zwecks fast völliger Zersetzung. Dann kühlt man, verdünnt $1^1/_2$—3mal mit dest. Wasser bis zur 1,5 n H_2SO_4-Konzentration (bei hohem Cr-Gehalt nicht über 1 n). Hierauf werden 2—5 ml 10%ige KBr-Lösung zugegeben. Nach dem Verschwinden der Permanganatfärbung wird das ausgeschiedene Brom sofort mit Helianthinlösung (anfangs möglichst rasch, zum Schluß langsamer) bis zur rosa oder rosaorange Färbung titriert, die 1 min konstant bleibt. Eine Bestimmung dauert 25—30 min. Die Reaktion ist nicht stöchiometrisch: 1 Mol Helianthin verbraucht 2,15—2,17 g-Atome Brom. Das Verfahren hat sich in der Industrie bewährt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 422—423 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Inst., Molotov. A. v. Wilpert

Über die komplexometrische Bestimmung kleiner Bariummengen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige in reinen Bariumsalzlösungen und in Legierungen auf Nickelbasis berichtet L. Ja. Poljak[1]. Zur Bestimmung in reinen Bariumsalzlösungen versetzt man 0,1—0,5%ige $BaCl_2$-Lösungen mit 10 ml Ammoniakpufferlösung (8,5 g NH_4Cl + 115 ml konz. NH_3-Lösung im Liter) und 20 ml 0,01 n ÄDTA-Lösung und titriert den ÄDTA-Überschuß potentiometrisch mit einer 0,01 n $BaCl_2$-Lösung unter Verwendung von W-Pt- oder W-Kalomel-Elektroden zurück. Bei Gehalten von 0,1—0,3% Ba ergeben sich dabei höchstens um 0,01% vom Sollwert

abweichende Zahlen. Auch bei direkter Titration einer 0,05%igen $BaCl_2$-Lösung mit 0,01 m ÄDTA-Lösung (jedoch nicht mehr mit einer 0,001n Lösung) sind die Analysenfehler nicht größer. — Bei der Analyse von Nickellegierungen (Ni-Basis) wird das rohe $BaSO_4$ zunächst mit ÄDTA-Lösung von Beimengungen gereinigt, dann wird in ammoniakalischer Komplexonlösung gelöst (es löst sich, wenn auch langsam!); der Überschuß an ÄDTA wird mit $BaCl_2$ wie oben zurücktitriert. — *Ausführung.* 1 g Legierung wird in dest. Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Man dampft auf 20 ml ein, verdünnt ohne zu filtrieren auf 250—300 ml und läßt $1^1/_2$ bis 2 Std warm stehen. Die Carbide lösen sich, W, Nb und Ti fallen hydrolytisch aus. Man filtriert heiß, wäscht 3—4mal nach, setzt zum Filtrat 10 ml Salzsäure zu, verdünnt auf 300 ml, kocht auf und fällt das Barium mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 5). Nach eintägigem Stehen wird durch 3 Weißbandfilter filtriert und der Niederschlag auf dem Filter mit 0,1n ÄDTA-Lösung behandelt, dann werden Filter und Niederschlag verbrannt (700°C). Zur Auflösung des Bariumsulfats läßt man den Rückstand mit 20 ml 0,01n ammoniakalischer ÄDTA-Lösung längere Zeit stehen und titriert anschließend den ÄDTA-Überschuß potentiometrisch mit 0,01n $BaCl_2$-Lösung zurück, ohne den Rückstand (SiO_2, Nb, Fe) abzufiltrieren. — 0,3% Calcium (Maximalwert des Vorkommens in Legierungen) stören die Bariumbestimmung nicht. Bei Legierungen mit 0,05—0,20% Ba ist das Verfahren der Zusätze anzuwenden. Die Reinigung mit ÄDTA-Lösung ist auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung als Bariumsulfat anzuwenden.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 224—229 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).

A. v. Wilpert

Die Bestimmung kleiner Siliciumgehalte (< 0,1% Si) in Nickel und Nickellegierungen, insbesondere in Nickellegierungen mit bis zu 4% Wolfram, läßt sich nach T. R. Andrew[1] durch Überführen in Molybdänblau auf ± 0,001% genau durchführen. Die zur Auflösung der Proben (250 mg) benutzte konzentrierte Salpetersäure beeinflußt die Meßwerte nicht, sofern ihre Menge 4—13 ml beträgt. Bei wolframhaltigen Nickellegierungen wird die Ausfällung von Wolframsäure durch Zusatz von 5 ml 1%iger Phosphorsäure vermieden. Die Reduktion der im weiteren Arbeitsgang entstehenden Molybdatphosphorsäure zu Molybdänblau wird durch Zusatz von Oxalsäure verhindert. Die Molybdänblaufarbe erreicht ihre maximale Intensität in schwach sauren Lösungen rascher als bei hoher Acidität; eine Wartezeit von 20 min ist in allen Fällen ausreichend. Die Bestimmung wird durch Phosphor (0,1%), Mangan (5%), Aluminium (5%), Barium (10%), Strontium (10%), Kobalt (10%) oder Molybdän (10%) innerhalb der obigen Gehaltsgrenzen nicht gestört. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probe von 0,25 g wird nach Zusatz von 16 ± 4 ml 8n Salpetersäure und — bei wolframhaltigen Nickellegierungen — von 5 ml 1%iger Phosphorsäure in der Wärme gelöst, mit 100 ml warmen Wassers versetzt und 5 min lang gekocht. Nach Abkühlung überführt man in einen 500 ml-Meßkolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mischt gut durch. Zu einem aliquoten Anteil von 25 ml pipettiert man in ein trockenes, kratzerfreies Becherglas genau 10,0 ml einer 2,5%igen Ammoniummolybdatlösung und läßt 20 min bei 25° ± 2°C stehen (Kratzer im Glas begünstigen die Ausfällung von Ammoniumphosphomolybdat; solche Proben sind zu verwerfen). Danach versetzt man mit 10,0 ml 4%iger Oxalsäurelösung und 5,0 ml Reduktionslösung (1,5 g Eisen(II)-ammoniumsulfat + 0,5 g Eisen(III)-ammoniumsulfat in Wasser + 1,0 ml 18n Schwefelsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt). Zu einem zweiten Anteil von 25 ml der Probelösung gibt man zuerst Oxalsäurelösung, dann Reduktionslösung und zuletzt Ammoniummolybdatlösung in den angegebenen Mengen. Die Extinktionen dieser beiden Lösungen werden bei 810 mμ gegen Wasser gemessen. Ihre Differenz liefert über eine entsprechende

Eichkurve den gesuchten Siliciumgehalt. — Verf. gibt einen Bestimmungsfehler von ± 0,002% Si an.

[1] Analyst **82**, 423—427 (1957). Mullard Radio Valve Co. Ltd., Mitcham Junction, Surrey (England). H. SPECKER

Zur Schwefelbestimmung in Nickel eignet sich nach C. L. LUKE[1] das Salzsäureentwicklungsverfahren mit anschließender jodometrischer Bestimmung, da der gesamte Schwefel als Sulfid vorliegt. Die Auflösung des Metalles wird durch Zugabe von Platinchlorid beschleunigt und kann in 15 min (sonst 30 min) beendet sein. — *Arbeitsweise.* Ein als Entwicklungsgefäß dienender 50 ml-Erlenmeyer-Kolben ist mit Gaseinleitungsrohr versehen und steht mit einem zweiten, in Wasser stehenden 50 ml-Erlenmeyer-Kolben in Verbindung, der als Vorlage dient. Der Entwicklungskolben wird mit 1,000 g gut zerkleinerter Probe sowie 15 ml Aufschlußsäure [man mischt 500 ml Salzsäure (1+1) mit 2,5 ml einer Lösung, die in 100 ml konz. Salzsäure 1 g Platinchlorid enthält], die Vorlage mit einer Mischung von 30 ml Wasser und 3 ml ammoniakalischer Zinksulfatlösung (50 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in 250 ml Wasser gelöst, mit 250 ml Ammoniak vermischt, die Lösung am nächsten Tag filtriert und in einer Borsilicatflasche gut verschlossen aufbewahrt) beschickt. Unter Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff (etwa 30 ml/min) erwärmt man auf einer 150° C heißen Platte bis zur Auflösung der Probe, destilliert anschließend noch 1 min und entfernt dann die Vorlage. Wenn der Lösevorgang nicht innerhalb 30 min beendet ist, gibt man zur Vorlage noch 2 ml Zinklösung hinzu. Sofort nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt der Vorlage unter Umschütteln mit 1 ml 1%iger Kaliumjodidlösung, 1 ml 1%iger Stärkelösung (eine Aufschlämmung von 5 g löslicher Stärke in 35 ml kaltem Formamid wird in 65 ml 100—110° C heißes Formamid bis zur vollständigen Lösung eingerührt. Nach Erkalten wird mit 400 ml Formamid verdünnt) sowie 5 ml Salzsäure (1+1) versetzt und sofort mit einer Standard-Kaliumjodatlösung (0,1112 g Kaliumjodat in 1000 ml, 1 ml ≅ 50 μg Schwefel) bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Wenn die Blaufärbung bei der ersten Zugabe von Kaliumjodat nicht augenblicklich auftritt, muß die Lösung noch etwas angesäuert werden. — 9 Beleganalysen an Nickelproben zeigen bei Schwefelgehalten von 0,0005—0,013% ausgezeichnete Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1227—1228 (1957). Bell Telephone Labs., Murray Hill, N. J. (USA). H. GARSCHAGEN

Für die Trennung des Berylliums von Eisen, Aluminium und Titan durch Ionenaustausch benutzen M. N. NADKARNI, M. S. VARDE und V. T. ATHAVALE[1] die Eigenschaft des Berylliums, mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) bei p_H 4 schwächere Komplexe zu bilden, als dies bei den anderen Metallen der Fall ist. Das Beryllium wird somit von einem Kationenaustauscher festgehalten und dadurch von den anderen Metallen und gleichzeitig auch von Phosphorsäure getrennt. Anwesendes Titan wird durch Wasserstoffperoxyd getarnt, und bei Gegenwart von Phosphorsäure muß eine größere Menge Waschwasser verwendet werden. — *Vorschrift zur Analyse von Beryll.* Amberlite IR 120 (Korngröße 0,4—0,6 mm) in Na-Form wird in einer Schicht von 120 mm Höhe und 18 mm Durchmesser verwendet. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 5—6 ml/min. — 500 mg gepulverter Beryll werden in einem Platintiegel mit 2 g Natriumfluorid 10 min lang geschmolzen. Nach dem Erkalten werden 5 ml Schwefelsäure (1:1) zugefügt und der bedeckte Tiegel wird im Sandbad langsam erhitzt. Nach der Entfernung des Fluorids wird der geöffnete Tiegel bis zum Entweichen von Schwefelsäurenebeln erhitzt. Dann wird der Inhalt über offener Flamme bis zum klaren Schmelzen erwärmt. Nach dem

Abkühlen wird die Schmelze in einem 600 ml-Becherglas mit 150—200 ml Wasser extrahiert, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Zu dieser Lösung werden 20 ml einer 10%igen Lösung des Dinatriumsalzes der ÄDTE zugesetzt, und die Mischung wird auf etwa 400 ml aufgefüllt. Nun wird mit Hilfe einer 10%igen Natronlauge der p_H-Wert der Lösung auf 3,5 eingestellt. Bei Gegenwart von Titan wird noch 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zugefügt. Hierauf wird die Lösung über den Austauscher laufen gelassen und dieser nacheinander mit 150 ml einer 0,5%igen Lösung von ÄDTE, die auf p_H 3,5 eingestellt ist, und mit 200 ml dest. Wasser gewaschen. (Bei Abwesenheit von Phosphat genügen 100 ml Wasser.) Das festgehaltene Beryllium wird durch 150 ml 3 n Salzsäure eluiert; mit 100 ml Wasser wird nachgespült und das Beryllium unter den üblichen Bedingungen durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Nach einer Umfällung wird das Berylliumhydroxyd zu Oxyd verglüht und als solches gewogen. Im Vergleich mit bekannten Verfahren arbeitet das hier beschriebene mit guter Genauigkeit selbst bei kleinen Mengen von Beryllium (z. B. etwa 2% BeO).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 421—425 (1957). Atomic Energy Establ., Bombay (Indien). R. Klement

Die Bestimmung des Borgehalts in Gesteinen nach dem Verfahren der Neutronenanalyse beschreiben V. K. Christianov und G. I. Panov[1]. Als Neutronenquelle dient eine „Neutronenkanone" mit einem Präparat von Po+Be von der Kapazität 2 bis 4 Curie. Bei der Kernreaktion $^{10}B(n\alpha)^7Li$ wird kein Gammaquant bei der Neutronenaufnahme durch den B-Kern frei, sondern der Kern spaltet sich und strahlt schwere geladene Teilchen aus. Es wird ein selbstgefertigter Scintillator (Herstellung beschrieben) mit dem Luminophor (K-5) verwendet. Die ionisierenden Teilchen, die im Moment der Neutronaufnahme durch das Bor entstehen, erzeugen Lichtblitze, die von einem Photomultiplikator registriert werden. — Mit dieser Apparatur kann Bor in Mineralien und Erzen bei Einwaagen von 50 g und mit Borgehalten bis 30% rein physikalisch ohne chemische Umsetzung mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ (relativ) der Einzelbestimmungen ermittelt werden. Die Elementarzusammensetzung der Proben beeinflußt die Ergebnisse nicht wesentlich. Der negative Wasserstoffeffekt kann dadurch ausgeschaltet werden, daß man Kontrollproben und Prüfproben mit dem gleichen Wasserstoffgehalt verwendet. Das Verfahren ist mit Erfolg angewendet worden für Borbestimmungen in Sand, Wasser, Magnetit, Serpentin, Dolomit. Bei Untersuchung der Proben ist für eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke der Proben (Einwaage 25—50 g) zu sorgen. 0,02% Bor können noch erfaßt werden. Die gefundenen Werte stimmen gut mit den durch chemische Borbestimmung erhaltenen Resultaten überein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 362—366 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Zum Nachweis von Fluorid in Calciumphosphat, nach der für die 6. Auflage der Pharmacopöe der Niederlande vorgeschlagenen Methode[1], bemerken G. J. Mulder und E. M. Aarts[2] folgendes: Sulfat- oder Phosphationen, die bei der Destillation mitgerissen werden, rufen keine beachtenswerten Störeffekte hervor. Die Destillationsausbeute des Fluorids beträgt jedoch nur 60%. Eine Erhöhung der Ausbeute auf 90% kann durch Verdopplung der Wasser- und Schwefelsäuremengen, Verwendung eines größeren Destillationskolbens (100 ml) und Entnahme von 20 ml Destillat statt 10 ml erreicht werden.

[1] Vogelenzang, E. H.: Pharmac. Weekbl. **91**, 905 (1956); vgl. diese Z. **158**, 73 (1957). — [2] Pharmac. Weekbl. **92**, 661—666 (1957) [Holländisch]. Univ. Utrecht (Holland). Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung des Phosphatgehaltes in Bauxiten verwenden L. Erdey und V. Fleps[1] zur Extraktion des Phosphormolybdänsäurekomplexes Isobutylalkohol und reduzieren dann mit Zinn(II)-chlorid zu Molybdänblau[2]. Fe^{III}, Al, Ti, V, Silicat sind in den im Bauxit vorkommenden Mengen ohne störenden Einfluß auf die Phosphatbestimmung. — *Ausführung.* 0,5 g Bauxit werden mit 30 ml Königswasser und 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst, die Lösung wird eingedampft und nach dem Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe noch 10 min erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 100 ml Wasser gekocht, die Kieselsäure abfiltriert und ein Anteil von 5—10 ml der auf 500 ml aufgefüllten Lösung in einem Scheidetrichter mit 2,5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml Isobutylalkohol geschüttelt. Die abgetrennte alkoholische Schicht wird zweimal mit je 5 ml 1 n Schwefelsäure gewaschen und mit 10—15 ml verdünnter Zinn(II)-chloridlösung (siehe unten) geschüttelt. Die blaue Lösung wird in einem 20 ml-Meßkolben mit Alkohol aufgefüllt. Die Extinktion wird bei 720 mμ gemessen und der Phosphorgehalt aus der Eichlinie entnommen. Bei geringem Phosphorgehalt beträgt die Genauigkeit $\pm$ 15%, sie wächst bei höherer Konzentration auf $\pm$ 3%. — *Zinn(II)-chloridlösung.* Man löst 2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 10 ml Salzsäure (1 + 1) und verdünnt 2 ml dieser Lösung mit 98 ml 1 n Schwefelsäure.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 195—203 (1957). Techn. Univ., Budapest. — [2] Berenblum, I., und E. Chain: Biochemic. J. **32**, 286, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942). J. Plank

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Scandium in Mineralien, Erzen und deren Verarbeitungsprodukten geben S. M. Solodovnik, A. K. Rusanov und A. I. Kondrašina[1] ein direktes Bestimmungsverfahren und außerdem ein Bestimmungsverfahren nach vorangegangener chemischer Anreicherung an. Im ersten Falle mischt man 20 mg des zu untersuchenden Minerals (Chlopinit, Wolframit, Kassiterit, Beryll) mit 10 mg Kohlepulver und verdampft in der Vertiefung der Graphitanode (⌀ 2, Tiefe 7 mm) im Gleichstrombogen (2,5 min; Kassiterit 3 min). Die Anfangsstromstärke von 5 A wird nach 30 sec auf 10 A erhöht. Als Vergleichselement dient Lanthan, das die Genauigkeit um das 2fache steigert. Die verwendeten Linienpaare sind Sc II 2552,36/La II 2610,34 und Sc II 3253,7/La II 3376,33 Å. Bei Bestimmung von 0,01—0,5% Sc beträgt der wahrscheinliche Fehler 6—12%. Einen Nachteil des Verfahrens bildet die Notwendigkeit, für jedes Mineral eine gesonderte Standardserie anfertigen zu müssen. — Das *Anreicherungsverfahren* ist ein Universalverfahren zur Bestimmung von Sc in sehr verschiedenen Mineralien und Erzen. Das Mineral wird gelöst und nach Zusatz von Thoriumnitrat oder $CaCl_2$ werden die Oxalate des Th, Ca und Sc gefällt und zu Oxyden verglüht. 15 mg Oxydgemisch werden mit 5 mg Graphitpulver (enthaltend 5% La-Oxyd) vermischt und im Gleichstrombogen (10 A, 180 V) verdampft. Bei Ausscheidung mit Th wird das oben zuerst genannte Linienpaar, bei gemeinsamer Fällung mit Ca werden beide Linienpaare (Sc -La) zur Messung verwendet. Die Fällung mit Th oder Ca gibt eine 50—100fache Anreicherung des Scandiums, dessen Gehalt im Th- bzw. Ca-Oxyd im Bereich 0,01—0,3% mit einem wahrscheinlichen Fehler von 10% (Ca) bzw. 11% (Th) ermittelt wird. Die Standardproben werden auf der Grundlage von Calcium- bzw. Thoriumoxyd hergestellt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 372—376 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forsch.-Inst. f. seltene u. wenig (verbreitete) Metalle, Moskau. A. v. Wilpert

Zur potentiometrischen Bestimmung von Vanadium in Schlacken und Erzen von Schwermetallen haben L. Bloch und R. A. J. Thienpont[1] die von W. Werz[2] und von H. Blumenthal[3] angegebenen Verfahren umgearbeitet. — *Ausführung.* Etwa

2 g der fein gemahlenen und getrockneten Probe werden in einem Quarztiegel mit 5 g wasserfreiem Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Man läßt abkühlen, löst die Schmelze in 200 ml Wasser und 50 ml Schwefelsäure (1:1), filtriert, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser und füllt das Filtrat im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Die Probe kann auch in einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure oder in Schwefelsäure allein aufgeschlossen werden. Man gibt hierbei 20 ml Salpetersäure (D 1,4) zu der mit Wasser durchfeuchteten Probe, erwärmt 10 min, fügt 50 ml Schwefelsäure (1:1) hinzu, erhitzt bis zum Auftreten dichter Schwefelsäurenebel, läßt abkühlen, verdünnt mit etwa 150 ml Wasser, kocht (bis eine fast klare Lösung erhalten wird), filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Das Filter wird verascht, der Rückstand mit wasserfreiem Kaliumhydrogensulfat geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt und filtriert. Die vereinigten Filtrate werden im 500 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur potentiometrischen Titration wird ein aliquoter Teil (100 ml) der erhaltenen Lösung in einem Titrierbecher mit 25 ml Schwefelsäure (1:1) und 6 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt. Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) gibt man 0,1 n Permanganatlösung zu, bis die Probe deutlich rosa gefärbt ist, taucht anschließend die Elektroden ein und läßt langsam 0,1 n $FeSO_4$-Lösung zufließen, bis ein größerer Potentialsprung die vollständige Umsetzung zu V_2O_4 anzeigt. Etwa 1 ml der $FeSO_4$-Lösung wird noch im Überschuß hinzugefügt (das Potential beträgt dann ungefähr 450—500 mV). Anschließend titriert man die Probe mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung (die Maßlösung wird durch potentiometrische Titration gegen Natriumoxalat eingestellt). Man erhält zwei Potentialsprünge von 75—100 mV (zwischen 550 und 650 mV) bzw. 150 mV (zwischen 900 und 1050 mV), die den Beginn und das Ende der Vanadiumtitration anzeigen (kurz vor Titrationsende wird die Probelösung auf etwa 70° C erwärmt). Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente. — Eine *Übersicht über bekannte maßanalytische Methoden* sowie eine Vorschrift zur *colorimetrischen Bestimmung von Vanadium* in Erzen nach dem H_2O_2-Verfahren können der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 421—426. — [2] Diese Z. **86**, 335 (1931). — [3] Metall u. Erz **37**, 119 (1940). K. Machner

Zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdän in Scheeliterzen und Konzentraten empfiehlt R. P. Hope[1] die Farbreaktion mit Ammoniumrhodanid nach Reduktion mit Kaliumjodid in 2n Salzsäure. Freiwerdendes Jod wird mit Natriumsulfit entfärbt. Größere Mengen Wolfram werden durch Ammoniumcitrat maskiert und stören dann nicht. — *Arbeitsweise.* 0,2—2,0 g gut zerkleinerte Probe werden im bedeckten Eisentiegel mit 15 g vorher geschmolzenem Natriumhydroxyd aufgeschlossen. Man läßt die Schmelze soweit abkühlen, daß sie in 80 ml fast kochendem Wasser gelöst werden kann. Nach Abspritzen des Tiegels mit heißer 0,5%iger Natronlauge wird die Lösung filtriert, der Rückstand mit heißer 0,5%iger Natronlauge gewaschen und das Filtrat aufgefüllt. Sind in 5 ml Lösung mehr als 7 mg Wolfram vorhanden, so versetzt man einen aliquoten, 0,05—0,5 mg MoO_3 enthaltenden Teil mit 5 ml 30%iger Ammoniumcitratlösung und verdünnt mit Wasser zu 10 ml, andernfalls kann der Zusatz von Citrat entfallen. Unter Umrühren versetzt man mit 32 ml Salzsäure (1 : 2,4), 3 ml 25%iger Ammoniumrhodanidlösung, 3 ml 50%iger Kaliumjodidlösung sowie 2 ml 1%iger Natriumsulfitlösung und photometriert nach 30 min bei 460 mμ in 1 cm-Küvetten. Die Ermittlung des Molybdängehaltes erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve. Wird die Eichkurve bei Gegenwart von Wolfram aufgestellt, so ist ein etwaiger Molybdängehalt der verwendeten Wolframverbindung zu berücksichtigen. — Aus 15 Bestimmungen an einem 70%

Wolframtrioxyd enthaltenden Konzentrat resultierte bei einem Molybdängehalt von 2,63% eine mittlere Abweichung von 0,03%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1053—1055 (1957). King Island Scheelite (1947) Ltd., King Island (Australien). H. GARSCHAGEN

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Uran in Erzen und deren Umarbeitungsprodukten empfiehlt N. G. MOROZOVA[1] *zwei Verfahren.* Bei einem Urangehalt über 0,1% werden die Proben unter Zusatz von 4% Ammoniummolybdat (als innerem Standard) mit 9 Teilen Kupferpulver vermischt und brikettiert (10^4 kg/cm²). Die Briketts werden in einem Sonderhalter mit Wasserkühlung im stabilisierten Gleichstrombogen (Generator PS-39) angeregt; das Spektrum wird im Spektrographen KS-55 (Glasoptik) aufgenommen. Als analytische Linien dienen U II/4090,14 und Mo/4085,025 Å. Uranproben mit U-Gehalten über 0,02% werden unter Zusatz von 0,5—1% Ammoniummolybdat direkt zwischen Cu-Elektroden verbrannt (eingepackt in kleine Vertiefungen der Elektroden). Diese Proben werden nicht mit Cu-Pulver vermischt. Preßt oder schmelzt man sie, so kann die Empfindlichkeitsgrenze bis auf 0,005% U herabgedrückt werden. Die Bestimmung erfolgt aus der Eichkurve, die zwar geradlinig verläuft, aber verschiedene Winkel aufweist. Beim Pressen verschwinden jedoch die Winkelunterschiede (bei der direkten Verbrennung von Erzen mit geringem U-Gehalt). Wechselnde Mengen an Mg-, Ca- und Al-Beimengungen beeinflussen die relative Intensität der Meßlinien nicht. Größere Manganmengen (8% MnO_2) liefern etwas zu hohe U-Werte, desgleichen größere Fe-Mengen (20% Fe_2O_3) im Bereich 0,1—0,15% U (die relative Intensität der Vergleichslinien wird etwas gesenkt). Kalksteinproben sind zweckmäßig mit der gleichen Menge SiO_2 zu vermischen. Die allgemeine Eichkurve erzielt für Erze ähnlicher Zusammensetzung gute Ergebnisse: der wahrscheinliche Fehler (an 100 Spektren geprüft) beträgt $\pm 5\%$.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 185—192 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
A. v. WILPERT

Eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Fluor in Gesteinen wird von R. P. HOLLINGWORTH[1] nach Na_2O_2-Schmelze, Fällung von SiO_2 und Al_2O_3 und Wasserdampfdestillation durchgeführt. Das Destillat wird mit Thoriumnitratlösung bei Gegenwart von Natrium-2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonat (SPADNS) titriert. Thoriumionen bilden mit diesem Indicator einen blauvioletten Farblack. Bei Gegenwart von Alkalifluorid behält der Indicator seine karmesinrote Farbe. Am Endpunkt der Titration beobachtet man daher einen Farbumschlag nach Blauviolett, der schnell und wenig temperaturabhängig verläuft und für eine Halbmikrotitration von Mikromengen Fluor bei p_H 2,9—3,1 geeignet ist. Der maximale Fehler beträgt 2,0%. Störungen werden durch solche Ionen verursacht, die stabile Verbindungen oder Komplexe mit Fluor, Thorium oder dem Indicator bilden. — *Arbeitsweise.* Man vermischt 250 mg trockene, fein gemahlene Gesteinsprobe mit der 8—10fachen Menge Na_2O_2, erhitzt auf 270—300° C, bringt innerhalb von 30 min auf 480—500° C und hält 20—30 min auf dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen löst man in ungefähr 100 ml Wasser, kocht langsam 1 Std lang zur Zerstörung von Peroxyd, versetzt mit 5 ml 36%iger $ZnSO_4$-Lösung und 3 Tropfen 1%iger Malachitgrünoxalatlösung und stellt einen p_H-Wert von 11—12 durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure (1 : 3) ein (Indicator farblos). Der Niederschlag (Zinksilicat und -aluminat und Hydroxyde) wird nach 1 Std Digerieren auf dem Wasserbad filtriert und mit 1%iger Na_2SO_4-Lösung gewaschen. Für die Wasserdampfdestillation versetzt man 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) mit etwa 0,3 g gereinigtem Glaspulver und dem auf 20 ml eingedampften Filtrat und

destilliert 10 min mit einer Geschwindigkeit von 1,5—2 ml/min und weiter mit 2,5—3 ml/min, bis ungefähr 98 ml Destillat gesammelt sind. Dann stellt man einen p_H-Wert von 3,05—3,10 ein (p_H-Meter) und füllt auf. Einen aliquoten Teil mit $\leqq 70$ μg F versetzt man mit 0,50 ml 0,020%iger SPADNS-Lösung und titriert spektrophotometrisch mit einer 0,001 m $Th(NO_3)_4$-Lösung. Man mißt die optische Dichte bei 580 mμ nach Zugabe von je 0,050 ml Lösung in einem Unicam SP 600 Spektrophotometer und bestimmt den Endpunkt graphisch. Zur *Einstellung der Thoriumlösung* verwendet man bekannte Fluoridmengen, die man zuerst der Wasserdampfdestillation unterwirft. Eine nur mit den Reagentien durchgeführte Blindprobe zeigt meist Werte entsprechend 0,04—0,05 ml 0,001 m $Th(NO_3)_4$-Lösung bei einer maximalen Abweichung von 0,004 ml.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1130—1133 (1957). Univ. Durham (England).
HILDEGARD PLUSKAL

Zur Bestimmung des metallischen Zinks in Zinkoxyd löst H. J. ALLSOPP[1] 0,5 g der Probe im Stickstoffvakuum (weniger als 0,2 μ Hg-Druck) in 15 ml 50%iger Salzsäure (v/v) und mißt den entstandenen Wasserstoff. Das entwickelte Gas wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Wasser und Chlorwasserstoff zu kondensieren, letzte Spuren davon werden mit Soda-Asbest zurückgehalten. Das Gas wird dann über ein Platinnetz und durch ein Palladiumrohr geleitet, die vorher 2 min auf 600 bzw. 350°C erhitzt und danach abgekühlt worden waren. Nach dem Messen des Drucks wird das Platin auf 600°C erhitzt, wobei etwa vorhandener Sauerstoff mit Wasserstoff reagiert. Anschließend wird wieder der Druck gemessen und nun wird das Palladiumrohr auf 350°C gebracht; bei dieser Temperatur diffundiert der Wasserstoff ins Freie. Hinterher wird nochmals der Druck abgelesen. Aus diesen Druckänderungen läßt sich der Gehalt an Wasserstoff berechnen. — Die Methode ist radiochemisch mit ^{65}Zn geprüft worden, die dabei gefundenen Werte gehen parallel mit den durch H_2-Entwicklung erhaltenen. Es werden nur 70% der theoretischen Menge gefunden, die Werte sind jedoch gut reproduzierbar. Mit dem Verfahren werden noch 0,1 ppm Zn in ZnO erfaßt; allgemein wurde der Gehalt an metallischem Zink im Zinkoxyd zu 0,2—18 ppm gefunden.

[1] Analyst **82**, 474—483 (1957). Royal Aircraft Establ. Farnborough, Hants. (England).
G. DENK

Zur Schnellbestimmung des ferromagnetischen Metallgehalts in teilweise reduzierten Metalloxyden verwendet F. J. SCHMIDT[1] einen Hochfrequenz-Oscillator, in dessen Induktionsspule die feste, körnige Probe (700 g, 4 mesh) eingesetzt wird, so daß die damit verbundene und im wesentlichen durch den Metallgehalt bestimmte Dämpfung des Oscillators als Änderung seiner Frequenz gemessen werden kann. Der genau beschriebene Oscillator wird an Nickel-Nickeloxydproben erprobt. Ni-Gehalte zwischen 83 und 90% werden — bezogen auf die gravimetrische Bestimmung mit Dimethylglyoxim — nach dieser Methode im Mittel auf $\pm$ 0,28% genau erfaßt. Bei der Einzelbestimmung liegt der Fehler bei $\pm$ 0,38%. Für die Fehlerbreite ist maßgebend, daß Temperatur, Menge ($\pm$ 1 g), Korngröße und Schüttdichte möglichst konstant gehalten werden. Aus Vorversuchen wird geschlossen, daß nicht nur reine Metalloxyde nach dieser Methode analysiert werden können, daß vielmehr auch Simultanbestimmungen von Fe, Ni und Co in Oxyden möglich sind, da jedes der Metalle sich bei unterschiedlichen Frequenzen durch spezifische Permeabilitätsänderungen zu erkennen gibt, in einer Weise, aus der auch die Quantität berechnet werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1060—1062 (1957). Nickel Proc. Corp., Nicaro, Oriente, (Cuba).
K. CRUSE

Eisenbestimmung im Glas. W. Geilmann und G. Tölg[1] überprüfen die Methode von R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla[2] zur colorimetrischen Eisenbestimmung als Perchlorat in der Flußsäure-Perchlorsäure-Aufschlußlösung von Silicaten. Sie bestätigen die guten Ergebnisse und arbeiten ein Halbmikro- und Mikroverfahren zur Eisenbestimmung im Glas aus, das sich zur Bestimmung von Eisengehalten mindestens im Bereich von 0,003—0,8% Fe_2O_3 eignet. Dabei wird zur Reduktion der höherwertigen Chrom- und Manganverbindungen an Stelle von Wasserstoffperoxyd Methanol verwendet. Die Titanstörung, die sonst vernachlässigt werden kann, wird durch eine Korrektur berücksichtigt. Dazu bestimmt man das Titan nach dem Eisen in der gleichen Lösung als Titanperoxyperchlorat bei 410 mμ und zieht $^1/_{35}$ des so erhaltenen TiO_2-Wertes vom Eisenwert ab. — Der Aufschluß wird von den Verff. in Tiegeln aus „Hostaflon" (Polytrifluorchloräthylen) durchgeführt. Sie empfehlen dies Gefäßmaterial allgemein für Silicatanalysen, da es sich durch hohen Erweichungspunkt und Widerstandsfähigkeit gegen Fluß- und andere Säuren auszeichnet. — Das Original enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift für die Eisenbestimmung.

[1] Glastechn. Ber. **30**, 335—341 (1957). Univ. Mainz. — [2] Analyt. Chemistry **28**, 459 (1956); vgl. diese Z. **154**, 291 (1957). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Nitrat oder Chlorid in Natriumhydroxydlösungen, wie sie in alkalischen Batterien (Edison- bzw. Nickel-Cadmium-Zelle) verwendet werden, schlagen G. Gabrielson und B. Andersson[1] ein einfaches, schnelles und genaues *Ionenaustauscherverfahren* vor. Die Lösung wird durch einen Kationenaustauscher in H-Form (z. B. Amberlite IR 120, 0,15—0,3 mm Korngröße, 150 × 10 mm Schichtmaße) filtriert und der Durchlauf mit 0,1 n Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange titriert. Die konzentrierten Lösungen, wie sie bei der Fabrikation der Zellen verwendet werden, müssen auf etwa das Zehnfache verdünnt werden. Von dieser verdünnten Lösung werden 10 ml zu einer Bestimmung benutzt. Diese läßt man durch den Austauscher fließen und titriert wie oben angegeben. Das Verfahren ist genau, wenn die verwendeten Salze (Nitrate oder Chloride) keine verunreinigenden Anionen enthalten, weil deren freigemachte Säuren mittitriert würden. Aus Carbonaten entstehende Kohlensäure muß vor der Titration ausgekocht werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 425—427 (1957). A. B. Tudor, Nol (Schweden). R. Klement

Über die Anwendung der Chelatometrie zur Untersuchung galvanischer Kupfer- und Nickelbäder berichtet K.-H. Braun[1]. Kupfer und Nickel können in ammoniakalischer Lösung bei Verwendung von Murexid als Indicator mit ÄDTA-Lösung titriert werden. — *Arbeitsweise.* Zur Untersuchung von *sauren Kupferbädern* werden 25 ml Badlösung in einem 500 ml-Meßkolben mit 30 ml konz. Ammoniak versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter vom ausgeflockten Eisenhydroxyd ab, versetzt einen aliquoten Teil (50 ml) des Filtrats mit 5 ml konz. Ammoniak, verdünnt mit Wasser auf über 500 ml, gibt etwa 0,5 g Murexid-Kochsalzmischung (1 : 500) zu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators. Während der Titration verfärbt sich die Lösung von Tiefblau nach Grüngelb. In diesem Bereich soll langsam titriert werden. Der Titrationsendpunkt wird durch einen charakteristischen Farbumschlag nach Blau angezeigt. Größere Nickelverunreinigungen stören. — Bei *cyanidischen Kupferbädern* (auch *Hochleistungskupferbädern*) werden 25 ml der Badlösung mit 15 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure bis zum Aufschäumen der Lösung eingedampft. Der Eindampfrückstand wird verdünnt (die Lösung muß klar sein), mit 50 ml konz. Ammoniak versetzt und im 500 ml-Meß-

kolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Anschließend wird wie oben angegeben weiterverfahren. – Zur *Nickelbestimmung in galvanischen Nickelbädern* werden 25 ml Badflüssigkeit im 500 ml-Meßkolben mit 3 ml konz. Salzsäure und 25 ml 10%iger Ammoniumphosphatlösung versetzt. Man gibt unter Schütteln 30 ml konz. Ammoniak zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter (das Filtrat muß vollkommen klar sein), verdünnt einen aliquoten Teil (50 ml) des Filtrats mit 50 ml Wasser, fügt Murexidindicator hinzu und titriert langsam mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett. Kupferverunreinigungen werden mittitriert und täuschen einen hohen Nickelgehalt vor. — Bei *Nickelbädern mit Glanzzusatz* werden 25 ml der Badlösung im 500 ml-Meßkolben mit 10 Tropfen Brom geschüttelt, bis das Brom völlig von der Lösung aufgenommen ist. Man versetzt anschließend mit 3 ml konz. Salzsäure und 25 ml 10%iger Ammoniumphosphatlösung, erwärmt kurze Zeit, gibt 60 ml konz. Ammoniak zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert und setzt die Analyse in der beschriebenen Weise fort. — Nach den angegebenen Verfahren können auch die betreffenden *galvanischen Salze* auf ihren Metallgehalt geprüft werden. — Die Untersuchung saurer Kupfer- und Nickelbäder dauert 10 min, die Analyse cyanidischer Kupferbäder 20 min.

[1] Chem. Techn. **9**, 541 (1957). Kraftfahrzeug- und Motorenwerke, Zwickau/Sa.
K. Machner

Phosphate. R. Raemaekers[1] bestimmt *Tri(poly)- und Di(Pyro)-phosphat in technischem Natriumtri(poly)phosphat* nach der von ihm modifizierten Raistrickschen Methode[2] der gemeinsamen Fällung von $NaZn_2P_3O_{10} \cdot 9H_2O$ und $Zn_2P_2O_7 \cdot H_2O$. Die Niederschläge haben nicht die stöchiometrische Zusammensetzung, es besteht aber eine lineare Beziehung zwischen den ZnO-Gehalten des Niederschlages und den Gehalten an Tripoly- und Pyrophosphat. Das Mengenverhältnis Di- : Triphosphat wird aus dem komplexometrisch zu bestimmenden Zinkgehalt unter Verwendung einer (von jedem Labor selbst aufzustellenden) geradlinigen Eichkurve ermittelt. Orthophosphatgehalte bis 2% sowie Trimetaphosphatgehalte bis 3% haben keinen störenden Einfluß, wohl aber stört „Hexametaphosphat". — *Arbeitsvorschrift.* 1 g ± 5 mg Tri(poly)-phosphat und 20 ml dest. Wasser werden in ein 250 ml-Becherglas gegeben, dazu 40 ml Zinkacetatlösung (enthaltend 175 g $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ und 464 ml 4 n Salzsäure je Liter). Es wird gerührt, bis alles gelöst ist. Nach Zugabe von 3 Tropfen Mischindicator (1 g Methylorange + 1,4 g Xylolcyanol FF + 500 ml 50%iger Alkohol, $p_H < 3{,}8$ magentafarben, p_H 3,8 gräulich, $p_H > 3{,}8$ grün) wird aus einer Bürette langsam (1 ml/min) 1 n Natronlauge zugegeben, so daß sich die zuerst bildende Fällung immer wieder auflöst. Nach Zugabe von 20 ml kann das Zutropfen doppelt so schnell erfolgen. Nach Zugabe von 28 ml werden die Elektroden eines p_H-Meters (Glas-Kalomel) eingesetzt, dann wird unter weiterem Rühren die NaOH-Zugabe bis p_H 3,8 fortgesetzt (oder ohne p_H-Meter bis zum völligen Verschwinden der roten Farbe). Es wird $^1/_4$ Std weitergerührt, darauf setzt man langsam 30 ml Aceton zu und rührt noch $^1/_4$ Std. Der Rührer wird mit wenig Wasser abgespült. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und einmal mit 20 ml dest. Wasser gewaschen. Im Filtrat + Waschwasser kann das in Lösung verbliebene P_2O_5 bestimmt werden. Der Niederschlag wird mit 100—150 ml 96%igem Alkohol gewaschen, zunächst 1 Std bei 130°C getrocknet, dann $^1/_2$ Std bei 800°C geglüht und gewogen. Die gleiche Analyse wird mit Standard-$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (4mal umkristallisiert) durchgeführt. Der Tiegelinhalt wird mit 200 ml 4 n Salzsäure gelöst, 15 min gekocht und die Lösung samt dem zum Ausspülen des Tiegels gebrauchten Waschwasser auf 10 ml eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, in einen 250 ml-Meßkolben übergespült und aufgefüllt. Die Zinkbestim-

mung erfolgt komplexometrisch (wie üblich). – Berechnung: % ($Na_5P_3O_{10}$ + $Na_4P_2O_7$) = 100 N/1,103 G = Q; % $Na_4P_2O_7$ = 0,08 · (ZnO_e — ZnO_s) · Q. — In den Formeln bedeuten N = mg Niederschlag; G = mg Einwaage; ZnO_e = % ZnO im Niederschlag; ZnO_s = % ZnO im Niederschlag des Standard-$Na_5P_3O_{10}$. Der Faktor 1,103 gilt für Pyrophosphatgehalte bis 5%, bei Pyrophosphatgehalten über 5% ist der Faktor 1,106 zu verwenden. — Die Fehlergrenze der Methode beträgt weniger als ± 1% (absolut).

[1] Chim. analytique **39**, 254—259 (1957); Usines Kuhlmann, Rieme-Selzaete (Belgien). — [2] Raistrick, B., F. J. Harris und E. J. Lowe: Analyst **76**, 230 (1951); siehe auch Dewald, W., H. Schmidt und K.-H. Neeb: Fette und Seifen **56**, 105 (1954); vgl. diese Z. **135**, 376 (1952), **149**, 287 (1956). W. Dewald

Zur photometrischen Bestimmung von Harnstoff in flüchtigen Rostschutzmitteln haben R. L. LeMar und D. Bootzin[1] das von S. Natelson, M. L. Scott und C. Beffa[2] angegebene Verfahren umgearbeitet. — *Ausführung.* 5 ml der Probelösung mit einem Harnstoffgehalt von 15—45 μg/ml werden in einem Reagensglas mit 5 ml Diacetylreagens versetzt [Eine 5%ige Lösung von Diacetyl in Äthanol wird mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure, 85%iger Phosphorsäure und Wasser (1 : 3 : 4) im Verhältnis 1 : 99 verdünnt; die erhaltene Reagenslösung soll vor Lichteinwirkung geschützt werden]. Man mischt gut, erhitzt das Reaktionsgemisch innerhalb 5 min nach Zugabe der Reagenslösung im Dunkeln und unter Rückfluß (Kühlrohr) 20 ± 1 min im kochenden Wasserbad, kühlt anschließend sofort 10 min in Eiswasser (bei 4—6° C) und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung bei 480 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve werden Lösungen angesetzt, die 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 μg Harnstoff/ml enthalten. Je 5 ml dieser täglich frisch bereiteten Standardlösungen (sie werden zur besseren Haltbarkeit mit ein paar Tropfen Chloroform versetzt) werden in der beschriebenen Weise analysiert. Bei Gegenwart von Natriumnitrit in der Probelösung muß eine Korrektur nach folgender Formel durchgeführt werden: $c = c_1/(1-0{,}0046 \cdot a)$; hierbei bedeuten c = wahre Harnstoffkonzentration, c_1 = gemessene Harnstoffkonzentration und a = Konzentration an $NaNO_2$.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1233—1234 1957). Rock Island Arsenal Lab., Ill. (USA). — [2] Amer J. clin. Pathol. **21**, 275 (1951). K. Machner

4. Analyse von biologischem Material

Literatur. F. Leuthardt: *Lehrbuch der Physiologischen Chemie.* 13., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI, 908 Seiten, 72 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1957. Preis 42,— DM.

Bei der besonders schnellen Entwicklung der physiologischen Chemie in den letzten Jahren ist es nicht verwunderlich, daß ein Lehrbuch der physiologischen Chemie einer öfteren Überarbeitung bedarf, wenn es den Studenten der Medizin und der Biologie mit dem neusten Stand der Wissenschaft vertraut machen und ihm nicht überholte Anschauungen vermitteln will. So ist es erklärlich, daß seit 1952 vier Auflagen des bewährten Buches von Edlbacher-Leuthardt erschienen sind, was auch zugleich ein Anzeichen für die Beliebtheit des Lehrbuches sein dürfte. — Während die Chemie der Naturstoffe relativ knapp abgehandelt ist — auf chemische Synthesen und Konstitutionsbeweise wird bewußt verzichtet — liegt das Hauptgewicht des Lehrbuches auf der Darstellung der Stoffwechselvorgänge. Eine bündige Darstellung der für das Verständnis biochemischer Vorgänge notwendigen physikalisch-chemischen Grundlagen kann man begrüßen. Die Kapitel über die Zusammensetzung und den Stoffwechsel einzelner Organe und

Gewebe, die chemische Regulation der physiologischen Funktionen und ihre Störungen, sowie das Kapitel über die Ernährung sind besonders für den Mediziner und Lebensmittelchemiker unentbehrlich. Große Sorgfalt ist auch auf das im Anhang befindliche, nach Sachgebieten geordnete Literaturverzeichnis aufgewendet.

R. Fresenius

H. Klensch: *Einführung in die biologische Registriertechnik.* XII, 222 Seiten mit 142 Abbildungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954. Preis Ganzleinen 33,— DM.

Das vorliegende Buch bringt Beschreibungen der modernen Registrierverfahren in einer auch dem Nichtphysiker leicht verständlichen Form. Zahlreiche Literaturhinweise ermöglichen eine nähere Orientierung durch das Studium der Originalarbeiten. Im einzelnen werden behandelt: Die Registrierung mechanischer Vorgänge, aero- und hydrodynamischer Vorgänge, von Temperaturen und Temperaturschwankungen, elektro-biologischer Vorgänge, die Schallregistrierung, die Registrierung der Strahlung radioaktiver Stoffe, das Festhalten von Bewegungsvorgängen im Bild, registriertechnische Hilfseinrichtungen, die Behandlung des gewonnenen Kurvenmaterials, die Methoden der künstlichen Reizung biologischer Objekte.

M. L. Anson, K. Bailey und J. T. Edsall: *Advances in Protein Chemistry.* 11. Band. X, 665 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. (Auslieferung für Deutschland: Minerva, GmbH., Frankfurt a. M.)

Das umfassende Fortsetzungswerk sucht durch Beiträge hervorragender Wissenschaftler die großen Fortschritte der Eiweißchemie einem großen Leserkreis zugänglich zu machen. 10 Bände der Sammlung sind bereits erschienen, der vorliegende 11. Band enthält folgende Beiträge: Ch. B. Anfinsen und R. R. Redfield, *Proteinstruktur in Beziehung zu der Funktion und Biosynthese.* — Ch. H. Li, *Wachstumhormone und Adrenocorticotropische Hormone.* — S. Moore und W. H. Stein, *Säulenchromatographie von Peptiden und Proteinen.* — P. von Tavel und R. Signer, *Gegenstromverteilung in der Eiweißchemie.* — F. R. N. Gurd und Ph. E. Wilcox, *Komplexbildung zwischen Metallkationen und Proteinen, Peptiden sowie Aminosäuren.* — L. J. Gosting, *Messung und Interpretierung der Diffusionskoeffizienten von Proteinen.* Der analytische Chemiker wird mit besonderem Interesse die Beiträge zur Kenntnis nehmen, die sich mit der Trennung der Eiweißkörper befassen.

W. Zimmermann: *Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten.* VII, 119 Seiten mit 14 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. Preis 14,80 DM.

Der Verf. gibt in dem vorliegenden Büchlein an Hand zahlreicher Literaturhinweise eine Übersicht über das sehr schwierige, in vollem Fluß befindliche Gebiet, das in zwei Hauptabschnitten behandelt wird. Der erste Abschnitt betrifft die Methoden der Aufarbeitung von Harn und Blut, der zweite die eigentlichen Methoden zur Bestimmung der Steroidhormone. Die großen Erfahrungen des Verf. auf dem Spezialgebiet machen das Werk für jeden mit einschlägigen Untersuchungen Beschäftigten sehr wertvoll.

A. Kurtenacker

Zur Trennung und Bestimmung von Purinen und Pyrimidinen verwendet G. Semenza[1] folgende papierelektrophoretische *Methode:* Nach E. R. M. Kay, N. S. Simmons und A. L. Dounce[2] präparierte Desoxyribonucleinsäure wird nach G. R. Wyatt und S. S. Cohen[3] hydrolysiert. Das Hydrolysat wird getrocknet und in so viel 1 n Salzsäure aufgenommen, daß 5—50 μg jeder Base in 5 μl enthalten sind. In feuchter Kammer wird horizontal auf Whatman-Papier Nr. 1 (10×42 cm) mit Citrat-Salzsäure-Pufferlösung nach Sörensen vom pH-Wert 3 und der Ionenstärke

0,02 mit 440 V entsprechend 7—8 mA 3 Std bei Raumtemperatur elektrolysiert. Vor Auftragen der Probe (strichförmig) wird äquilibriert. Nach der Elektrolyse wird 5 min bei 100°C getrocknet und im UV-Licht oder nach der Methode von E. R. Holiday und E. A. Johnson[4] identifiziert. Zur quantitativen Bestimmung wird jeder Fleck über Nacht mit 3,5 ml 0,1 n Salzsäure eluiert und spektralphotometrisch analysiert. Die Zonen sind vollkommen getrennt, da die Trennung durch relativ starke Elektroosmose unterstützt wird. Die Reihenfolge der Wanderweiten ist: *Cytosin, Adenin, Guanin* (wird mit 1 n Salzsäure eluiert), *Thymin* + *Uracil*. Die WS-Substanz von H. B. Levy und L. F. Snellbaker[5] wandert mit Guanin. Als Standardfehler werden in 10 Versuchen festgestellt: ± 1,67% für Adenin, ± 2,64% für Thymin, ± 3,75% für Guanin und ± 4,75% für Cytosin.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 24—27 (1957); Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1294—1298 (1956). Univ. Genua (Italien) u. Univ. Uppsala (Schweden). — [2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 1724 (1952). — [3] Biochemic J. **55**, 774 (1953). — [4] Nature (London) **163**, 216 (1949); vgl. diese Z. **141**, 137 (1954). — [5] Arch. Biochem. Biophysics **54**, 549 (1955). K. Cruse

Über die Chromatographie von Desoxyribonucleinsäuren an Calciumphosphatsäulen berichten R. K. Main und L. J. Cole[1]. Besser als mit anderen Trennverfahren lassen sich Desoxyribonucleinsäuren (DRNS) von ihren hochpolymeren Abbauprodukten, die durch kurzfristige Einwirkung von Desoxyribonuclease(I) entstehen, an der Calciumphosphatsäule trennen, wenn man mit dem Gradientenverfahren nach C. W. Parr[2] mit Phosphatpuffer bei p_H 6,7 mit steigender Molarität von 0,005—0,4 eluiert. Abbauprodukte erscheinen in den ersten Fraktionen, während DRNS zu 72% in den Fraktionen erscheint, die zwischen 0,15 und 0,25 m liegen. — *Herstellung der Säulen.* Zu 100 ml einer 0,5 m Calciumchloridlösung gibt man tropfenweise unter Rühren 120 ml einer 0,5 m Dinatriumhydrogenphosphatlösung. Nach Absetzen dekantiert man und suspendiert in 1 l 0,005 m Natriumphosphatpuffer vom p_H-Wert 6,7, rührt 5 min und läßt absetzen. Das Suspendieren und Waschen wiederholt man in gleicher Weise noch 9 mal. Dann füllt man in üblicher Weise 15 cm lange Glasrohre mit 1,0 cm innerem Durchmesser, die unten zu einer 1 mm-Capillare verengt sind, über der Capillare einen Glaswollestopfen tragen und oben mit Glasstopfen verschlossen werden können, in einer Höhe, die dem 1,25fachen der erwünschten Schichtlänge entspricht. Mit einem Luftüberdruck von 0,1 atü und durch Klopfen mit einem Gummihammer erreicht man die endgültige feste Packung der Schicht. Vor dem Gebrauch läßt man 24 Std lang 0,005 m Phosphatpufferlösung die Säule passieren. Zur Verwendung gelangen Schichten von 3,5; (5,1) 5,2 und 12 cm Länge. Die DRNS-Lösungen (2,5 mg in 5,0 ml) werden in 0,005 m Phosphatpufferlösung (p_H 6,7) aufgegeben und zuerst mit demselben Puffer eluiert. Anschließend steigt die Molarität linear bis auf 0,4 m bei gleichbleibendem p_H-Wert. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 3—5 ml/Std. Man sammelt die Fraktionen 120 Std lang stündlich und bestimmt ihre Extinktion bei 260 mμ. Der Abbau von DRNS wird durch $^1/_2$stündige Incubation unter Schütteln mit einer Lösung von 2,66 μg I (Worthington, 2 mal umkrist.)/ml 0,005 m Phosphatpuffer bei 37°C bewirkt. Vollständige Inaktivierung von I wird mit einer Lösung von 1,2 mg kristallisiertem Trypsin in 1 ml 0,005 m Phosphatpuffer (p_H 7,8) erreicht. Man beläßt noch 30 min bei 37°C und über Nacht (18 Std) bei Raumtemperatur. Alle Fermentansätze werden vor der Chromatographie mit 0,005 m Mononatriumphosphat versetzt, bis sie den p_H-Wert 6,7 erreicht haben.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **68**, 186—195 (1957). Naval Radiolog. Defense Lab., San Franzisco, Calif. (USA). — [2] Biochemic. J. **56**, XXVII (1954).

E. Müller, Würzburg

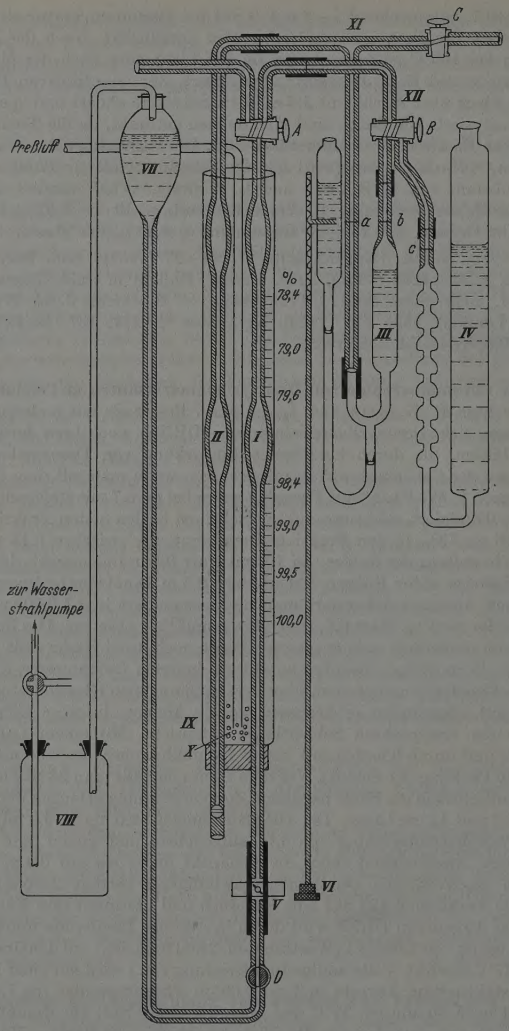

Abb. 1. Gasanalyseapparatur nach SCHIEMANN. *I* Meßbürette; *II* Thermobarometerröhre; *III* KOH-Pipette zur CO_2-Absorption; *IV* O_2Absorptionspipette; *V* Quetschklemme zur Feineinstellung des Hg-Spiegels; *VI* Feineinstellung des KOH-Spiegels; *VII* Hg-Niveaugefäß; *VIII* Woulffsche Flasche; *IX* Wassermantelrohr; *X* Luftrührer des Wassermantels; *XI* Verbindungs-T-Stück zwischen *II* u. *III*; *XII* Verbindungsstück zwischen *I*, *III* u. *IV*; *A-E* Hähne; *a-c* Einstellmarken

Zur gasanalytischen Untersuchung der Respirationsgase von Tieren benutzt R. SCHIEMANN[1] eine modifizierte Form (Abb. 1) (S. 318) der von T. M. CARPENTER, R. C. LEE und A. E. FINNERTY[2] angegebenen Gasanalysenapparatur. Verf. benutzt zur Sauerstoffabsorption an Stelle von alkalischer Pyrogallollösung das im Handel erhältliche, auf Chrom(II)-chloridbasis entwickelte „RCh-O_2-Adsorbens" (Ruhrchemie) und beschreibt ferner einige mechanische Hilfsvorrichtungen, die die Handhabung der Apparatur, das Hin- und Herleiten des Analysengases zwischen Meßbürette und Absorptionspipetten sowie die Feineinstellung der Flüssigkeitsmenisken erleichtern und die Analysendauer vermindern. Für die Bestimmung von Kohlendioxyd (1%) und von Sauerstoff (19,9%) gibt der Verf. Standardabweichungen von 0,002% bzw. 0,004% an.

[1] Arch. Tierernähr. **7**, 98—103 (1957). Oskar Kellner-Inst. f. Tierernähr., Rostock. — [2] Wiss. Arch. Landwirtsch., Abt. B, **4**, 1 (1930). H. HARTKAMP

Einen Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten haben B. FLASCHENTRÄGER, E. SAYED AMIN und H. J. JARCZYK[1] konstruiert. Der Analysator erlaubt mit einfachen Mitteln (durch Abfangen angelockter männlicher Insekten) die quantitative Auswertung der weiblichen Sexuallockstoffe. Er besteht aus zwei Rotweinflaschen (Abb. 2), in deren einer die Männchen die Möglichkeit

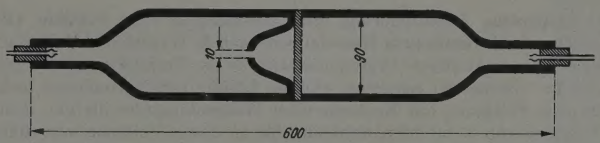

Abb. 2. Lockstoffanalysator nach FLASCHENTRÄGER u. Mitarb.

haben, durch den durchbohrten konischen Boden, entgegengesetzt dem Lockstoff enthaltenden Luftstrom, in die andere Flasche hinüberzukriechen. Der Boden der einen Flasche ist abgesprengt und die Flaschenwand plan geschliffen. Die beiden Flaschen werden mit einem Korkring als Dichtung mit Hilfe einer eisernen Haltevorrichtung luftdicht zusammengeschraubt. Werden nun in die eine Flasche 10 Männchen eingesetzt und in einem 3 l-Destillierkolben 30 Weibchen auf Filtrierpapier gehalten, und wird nach 1 Std (in der sich die Tiere beruhigt haben) ein schwacher Luftstrom (etwa 2 Blasen/sec) durch das System gesaugt, dann kriechen, sofern Duftstoff vorhanden ist, mehr oder weniger der Männchen (je nach der Stärke der Anlockung und der Aktivität der männlichen Insekten) in die andere Flasche. Neben dem Hauptversuch werden gleichzeitig 2 Kontrollversuche durchgeführt (ein Leerversuch mit 10 Männchen und ein Versuch mit etwa 20 Weibchen und 10 Männchen). Danach wird ausgewertet. — Schaltet man zwischen Destillierkolben und Analysator geeignete Waschflaschen und Dewargefäße, so kann man den Lockstoff ausfrieren und feststellen, bei welchen Temperaturen die Männchen noch angelockt werden. Durch Verwendung bestimmter chemischer Reagentien (z. B. Säuren, Basen, Oxydations- und Reduktionsmittel, Aldehydreagentien usw.) in den Waschflaschen, kann die chemische Natur des Lockstoffes an der Reaktion der Männchen festgestellt werden. Die Weibchen und Männchen müssen in weit voneinander getrennten Räumen gezüchtet werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der Versuch zu einer Zeit durchgeführt wird, in der die betreffenden Insekten ihre höchste Aktivität entfalten. — Verff. weisen darauf hin, daß das Arbeiten mit dem Lockstoffanalysator eine neue mikroanalytische Methode ist, die

erlaubt, mit kleinsten Mengen und in größten Verdünnungen noch Verbindungen nachzuweisen, die nur von den Riechorganen von Insekten erfaßt werden können.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 385—389. Univ. Alexandria (Ägypten).
K. Machner

Über eine Vereinfachung der spektrophotometrischen Bestimmung der Glutamin-Oxalessigsäuretransaminase im Blutserum berichten C. Sobel, S. Berkman und N. Swabb[1]. Bei der von A. Karmen[2] angegebenen Methode wird die Konzentration der Transaminase aus der Umwandlungsrate von reduziertem Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) zur oxydierten Form in Anwesenheit eines gepufferten Überschusses von Asparaginat, α-Ketoglutarat und Äpfelsäuredehydrogenase ermittelt. Der Konzentrationsabfall von DPNH wird durch die Veränderung der Extinktion bei 340 mμ bestimmt. Bei der Originalmethode benutzt man als Blindwert eine Serumprobe, die außer DPNH alle übrigen Bestandteile enthält. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß man statt dessen eine 0,0005 n Kaliumdichromatlösung benutzen kann, die in 1 cm Schichtdicke bei 340 mμ eine Extinktion von ungefähr 0,26 aufweist.

[1] Amer. J. clin. Pathol. **26**, 1477—1478 (1956). Bio-Sci. Lbs., Los Angeles, Calif. — [2] J. clin. Invest. **34**, 131 (1955). E. Müller, Würzburg

Über Isolierung, Identifizierung und Bestimmung von Pervitin (Pv) aus biologischem oder forensischem Material berichten M. Weiser und M. K. Zacherl[1]. Man arbeitet das zu prüfende Organmaterial nach der Technik von Stas und Otto auf, alkalisiert die zuletzt erhaltene wäßrige Lösung mit Natronlauge und unterwirft sie nach Sättigung mit Kochsalz einer Wasserdampfdestillation, wobei man unter Vorlegen von 50 ml 0,5 n Salzsäure bis zu einem Volumen von 400 ml abdestilliert. Das auf dem Wasserbad bis auf 100 ml eingeengte Destillat schüttelt man nach dem Abkühlen mit Äther aus, alkalisiert es dann mit Natronlauge und schüttelt es 2mal mit Chloroform (Chlf) aus. Die mit wenig Wasser gewaschenen Chlf-Auszüge extrahiert man mit 10 ml 0,1 n Salzsäure, die man nach dem Entfernen des gelösten Chlf auf dem Wasserbad in einen 25 ml Meßkolben bringt und mit 0,1 n Salzsäure bis zur Marke ergänzt. Einen kleinen Teil dieser Lösung dampft man zur Trockne ein und prüft den Rückstand mit Marquis-Reagens (Formaldehyd-Schwefelsäure) auf die Anwesenheit von Weckaminen. Sind solche vorhanden, so prüft man einen weiteren kleinen Teil der Lösung nach den Verfahren von E. Rathenasinkam[2] oder K. H. Beyer und J. T. Skinner[3] auf Benzedrin. Dann versetzt man 10 ml der salzsauren Lösung mit 0,5 ml Kupferacetat-Schwefelkohlenstoff-Reagens (KSR, siehe unten), 3 ml Ammoniak und 3 ml Chlf, schüttelt 1 min lang und wiederholt nach Abtrennung der organischen Phase die Ausschüttelung mit 1 ml Chlf. Die vereinigten Chlf-Auszüge werden nun, wenn sie gelbbraun gefärbt sind, mit 6 ml 0,1 n Salzsäure, dann 2 mal mit 5 ml 10%iger Natronlauge je 1 min geschüttelt. Beim Bestehenbleiben der gelbbraunen Färbung ist die Anwesenheit von Pv sichergestellt. Man wäscht nunmehr nochmals mit 4 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und ermittelt im Spektrophotometer die Extinktion bei 438 mμ. Der Vergleich mit einer analog hergestellten Eichkurve ergibt den Gehalt des Untersuchungsmaterials an Pv mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 2,5%. *KSR:* Man mischt 0,5 ml 1%ige alkoholische Kupferacetatlösung mit 7 ml Schwefelkohlenstoff und 1 ml Eisessig und füllt mit Alkohol auf 25 ml auf.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 577—586. Tierärztl. Hochschule Wien. — [2] Analyst **77**, 135 (1952); vgl. diese Z. **140**, 240 (1953). — [3] J. Pharmacy Pharmacol. **68**, 419 (1940). K. Söllner